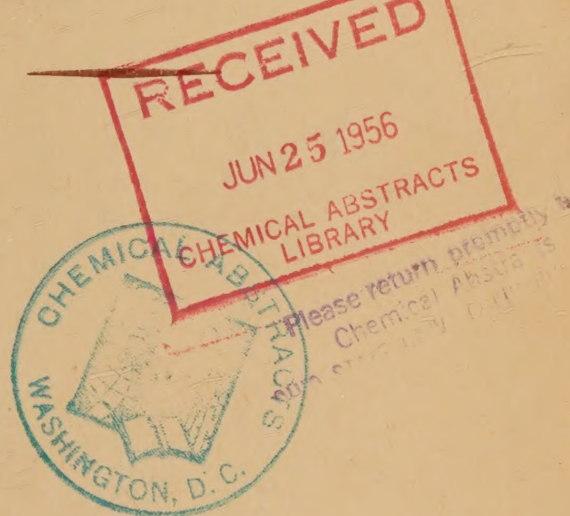
Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R.,

ИЗВЕСТИЯ
АКАДЕМИИ НАУК СССР

Otdel. Khim. Nauk

ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК



3

МАРТ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА · 1956

Адрес редакции: Москва, Б. Калужская, 14
Отделение химических наук

Подписано к печати 7/IV-1956 г. Т-02644 Формат бумаги $70 \times 108^1/_{16}$ Бум. л. $3^3/_4$
Печ. л. 10,27 Уч.-изд. л. 11,5 Тираж 3750 экз. Зак. 125

2-я типография Издательства Академии наук СССР.
Москва, Шубинский пер., 10

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 3



ЗА ДАЛЬНЕЙШЕЕ РАЗВИТИЕ ХИМИЧЕСКОЙ НАУКИ

Закончил свою работу XX съезд Коммунистической партии Советского Союза. Принятые решения на съезде имеют большое историческое значение, в них дана дальнейшая программа борьбы за строительство коммунистического общества в нашей стране, за упрочение мира во всем мире, за торжество идей марксизма-ленинизма.

На съезде был заслушан и обсужден отчетный доклад Центрального Комитета коммунистической партии Советского Союза, сделанный первым Секретарем ЦК КПСС товарищем Н. С. Хрущевым, и отчет Центральной Ревизионной Комиссии, с которым выступил П. Г. Москатов.

По отчетному докладу ЦК КПСС XX съезд принял резолюцию, в которой выражена коллективная мысль и воля партии и которая является важнейшей программой действия.

Съезд заслушал и обсудил доклад Председателя Совета Министров СССР товарища Н. А. Булганина о Директивах по шестому пятилетнему плану развития народного хозяйства СССР на 1956—1960 гг. Съезд утвердил эти Директивы. Съездом было принято постановление о частичных изменениях в Уставе КПСС. Съезд принял решение подготовить к следующему партийному съезду программу коммунистической партии Советского Союза, в которой были бы отражены основные положения марксистско-ленинской теории, творчески развивающейся на основе исторического опыта нашей партии, опыта братских партий социалистических стран, и всего дальнейшего международного коммунистического и рабочего движения, а также были учтены подготовленный перспективный план коммунистического строительства, развития экономики и культуры Советского Союза.

Съездом избраны центральные органы партии.

В отчетном докладе Центрального Комитета XX съезду Коммунистической партии дан глубокий анализ современной международной обстановки. В докладе товарища Н. С. Хрущева научно обобщены итоги хозяйственного, государственного и культурного строительства Советского Союза. За годы между XIX и XX съездами партии Ленинский Центральный Комитет проявил особую прозорливость в оценке внутренней и внешней обстановки. Отчетный доклад Н. С. Хрущева отражает творческий боевой дух в деле претворения в жизнь величественных задач строительства коммунизма.

Большое принципиальное значение имеют научно разработанные марксистско-ленинские положения о мирном сосуществовании двух систем, о возможности предотвращения войн в современную эпоху, о формах перехода различных стран к социализму и об отношении к социал-демократическим партиям. Эти важные теоретически смелые выводы, связанные с законами общественного развития и их использованием в современных условиях, приобретают программный характер и имеют большое практическое значение для правильной политики строительства коммунизма на последующих этапах развития.

В резолюции по докладу Н. С. Хрущева съезд с глубоким удовлетворением отметил дальнейшее усиление внутреннего положения Советского Союза. За отчетный период, говорится в резолюции, в результате последовательного проведения Центральным Комитетом КПСС генеральной линии партии достигнут значительный рост всех отраслей общественного производства, материального благосостояния и культурного уровня народа. Основой основ всей социалистической экономики было и остается преимущественное развитие тяжелой индустрии. Решающим условием дальнейшего роста нашей промышленности является ее непрерывный технический прогресс. Съезд указал на особое значение внедрения в народное хозяйство достижений науки. В обстановке большого политического подъема съезд принял единодушное решение, целиком и полностью одобряющее политическую линию и практическую деятельность Центрального Комитета КПСС, а также практические предложения и выводы, содержащиеся в отчетном докладе.

В докладе товарища Н. А. Булганина «О директивах XX съезда КПСС по шестому пятилетнему плану» и в принятых решениях показаны величественные перспективы роста нашего государства. В принятых директивах XX съезда КПСС по шестому пятилетнему плану развития народного хозяйства СССР на 1956—1960 гг. сформулированы огромной важности задачи, определяющие мощный подъем производительных сил нашей страны.

«*Главные задачи шестого пятилетнего плана развития народного хозяйства СССР состоят в том*, — указывается в директивах, — *чтобы на базе преимущественного развития тяжелой промышленности, непрерывного технического прогресса и повышения производительности труда обеспечить дальнейший мощный рост всех отраслей народного хозяйства, осуществить крутой подъем сельскохозяйственного производства и на этой основе добиться значительного повышения материального благосостояния и культурного уровня советского народа*». Претворение в жизнь плана развития народного хозяйства СССР на 1956—1960 гг. явится важным этапом в решении основной экономической задачи СССР — догнать и перегнать наиболее развитые капиталистические страны по производству продукции на душу населения.

Грандиозны и ответственны задачи, возникающие перед советскими учеными-химиками. Достаточно сказать, что объем производства важнейших видов промышленной продукции на 1960 г. — последний год шестой пятилетки — определится в следующих размерах: нефть — 135 млн. т, или 191% к объему производства в 1955 г., газ — 40 млрд. м³ — почти в 4 раза больше, чем в 1955 г., минеральные удобрения 19,6 млн. т., т. е. увеличение в два раза, каустическая сода — 1000 тыс. т., или 177% к объему производства 1955 г.

Одной из важнейших задач химической и нефтяной промышленности будет резкое повышение использования нефтяных, природных газов и нефтепродуктов для производства синтетических спиртов и смол, растворителей, синтетического каучука, высококачественных заменителей мыла, синтетических материалов для машиностроения, радиотехники и других отраслей народного хозяйства.

В директивах XX съезда КПСС по шестому пятилетнему плану развития народного хозяйства СССР на 1956—1960 гг. указано на необходимость всемерно развивать науку, расширять теоретические исследования во всех областях знаний. В деле технического прогресса и организации производства должна быть повышена роль научных учреждений. Большая задача ставится перед научно-исследовательскими институтами в направлении большего приближения их деятельности к конкретным нуждам народного хозяйства. Конструкторским и проектным организациям необходимо максимально использовать достижения отечественной и зарубежной науки и техники. Усилия ученых должны быть в максимальной

мере сосредоточены на разработке научных проблем, имеющих важное народно-хозяйственное значение. Необходимо улучшить оснащение научно-исследовательских учреждений современным научным оборудованием и шире привлекать ученых высших учебных заведений к выполнению научно-исследовательских работ.

Перед советскими химиками встают крупные задачи по развитию исследований по важнейшим направлениям науки. Ниже отмечаются в общих чертах только некоторые из этих задач.

В области физической и теоретической химии следует развивать работы по изучению связи между строением и реакционной способностью химических соединений. Существенное значение будут иметь вопросы взаимного влияния атомов в молекулах, изучение природы элементарного химического акта в связи со строением реагирующих частиц (молекул, ионов, радикалов) и влияния среды. В первую очередь следует изучить элементарные акты жидко-фазных и гетерогенных реакций. Необходимо количественное изучение механизма, кинетики и стереохимии реакций в газовой, жидкой и твердой фазах. Для практически важных реакций (крекинг, окислительно-восстановительные реакции в жидкой фазе, окисление органических веществ и т. д.) важно установить характер и химические свойства активных промежуточных веществ и изучить элементарные стадии, в которых они участвуют. На основе разработки указанных выше вопросов теории химического процесса должны быть созданы эффективные методы управления химическими реакциями.

В области фотохимии значительное внимание должно быть уделено исследованиям действия на вещества излучений в широком диапазоне частот—от инфракрасных до ультрафиолетовых, в частности, в связи с проблемой фотосинтеза. Наряду с развитием биологического направления важно разрабатывать и физико-химическую сторону фотосинтеза. К этой проблеме примыкает область фотолюминесценции, в частности, изыскание новых люминофоров.

Важнейшее значение будет иметь развитие теории катализа и научных основ подбора катализаторов. Основные задачи будут заключаться в определении связи между каталитическими свойствами веществ, их составом и строением, а также в изучении кинетики и механизма каталитических реакций и в разработке новых каталитических процессов для различных отраслей промышленности, особенно химической и нефтеперерабатывающей. Бесспорно, что исследования в области катализа должны проводиться на материалах реакций, имеющих важнейшее значение для практики.

Для химической термодинамики основные исследования должны развиваться в направлении изучения термодинамических свойств химических соединений. Не меньшее значение должны приобрести работы в области теории водных и неводных растворов, причем главное внимание следует обратить на изучение неводных растворов (металлические растворы, солевые и окисные расплавы), имеющие большое значение для металлургии.

В области электрохимии главное внимание должно быть уделено теории электродных процессов, являющихся основой для создания новых химических источников тока, методам электролиза, получению новых типов покрытий и электросинтезу ряда органических соединений. Эти теоретические и экспериментальные исследования будут важны и для решения других задач химической науки.

В области неорганической химии основное внимание должно быть уделено разработке химии отдельных элементов и в первую очередь—редких. Важнейшими задачами здесь должны явиться изыскания путей повышения выхода при их извлечении и получение этих элементов в предельно чистом виде. Особенное техническое значение приобретают

вопросы извлечения германия, титана, циркония, в связи с тем, что масштабы применения этих металлов в ближайшем будущем сильно увеличатся.

В шестом пятилетии необходимо широко поставить изучение неорганических соединений бора, фтора и кремния. Необходимо более широко развивать синтез и исследование перекисей металлов, производных озона и др. Не менее важной остается задача усиления исследований новых соленосных месторождений и разработка научных основ их комплексного использования, в особенности в районах открытых в последние годы солевых богатств (БССР, Казахская ССР, Киргизская ССР и некоторые юго-восточные области СССР).

Аналитическая химия в настоящее время приобретает особое значение. В этой области главные задачи заключаются в разработке быстрых и точных автоматических методов анализа. Не меньшее значение будут иметь и точные методы определения малых количеств примесей, доходящих иногда до крайне незначительных следов. Необходимо сосредоточить внимание на создании новых и усовершенствовании существующих физических и физико-химических методов анализа (масс-спектроскопия, радиоактивационный анализ, многоканальная фотоэлектрическая спектроскопия, ультразвуковые и изотопные методы и т. д.).

Помимо разработки методов анализа необходимо развивать теорию аналитической химии, в частности, химию веществ в растворе. Должны изучаться процессы, возникающие при разделении веществ методами хроматографии, экстракции, фракционированной дестилляции и др.

Геохимия ставит ряд задач перед исследователями по выявлению закономерностей распределения, перемещения и концентрации химических элементов при различных геологических процессах. Решение этих задач значительно облегчит вопросы научного геохимического обоснования поисков новых месторождений руд.

Главные направления научных изысканий по геохимии в 1956—1960 гг. должны лежать как в области разработки физических и физико-химических методов исследования минерального сырья, так и в расширении исследований по геохимии изотопов с целью определения абсолютного возраста и генезиса месторождений полезных ископаемых.

В области органической химии одной из важнейших теоретических задач является установление связи между строением и реакционной способностью веществ. Большую роль в дальнейшем развитии органической химии должно сыграть широкое применение физических методов и методов химической кинетики, таких как оптические методы (в различных зонах частот — от инфракрасной до крайней ультрафиолетовой), рентгенография, электронография, нейтронография, масс-спектроскопия, радиоспектроскопия, методы изучения магнитных и электрических свойств и др. Существенное развитие должно получить применение стабильных и радиоактивных изотопов. Решение ряда теоретических и расчетных задач потребует значительного усиления исследований в области квантовой химии.

Развитие органической химии должно идти по следующим основным направлениям:

по разработке путей и способов синтеза полупродуктов и продуктов химической промышленности (пластические массы, искусственное волокно, каучуки, растворители, ядохимикаты, ростовые вещества, синтетические моющие средства, новые виды топлив и др.). Исходным сырьем для этих синтезов должны служить нефть, газы крекинга, промышленные и природные газы. Главнейшим методом здесь должен быть катализ;

по синтезу и широкому использованию в новой технике органических соединений, содержащих кремний, фтор, азот, фосфор, алюминий, бор и другие элементы;

по исследованию выделенных из животных и растений новых биоген-

ных физиологических активных соединений и белковых веществ, а также синтезу этих соединений или их аналогов с целью использования в различных областях народного хозяйства;

по разработке путей синтеза и установления зависимости свойств высокомолекулярных соединений от их строения.

В заключение необходимо отметить, что развитие химической науки должно быть всесторонним. К этому обязывают и директивы XX съезда КПСС по шестому пятилетнему плану. Только в этом случае можно ожидать «точек роста». Необходимо развивать и теорию химического строения и химическую кинетику газовых и жидкостных реакций, квантовую химию, химию редких элементов, радиохимию и химию природных соединений, в особенности химию белка и другие направления. Многообразие и широта применения различных физических и физико-химических методов исследования будут способствовать дальнейшему расцвету химической науки.

Величественные задачи поставлены в директивах XX съезда КПСС по шестому пятилетнему плану развития народного хозяйства СССР на 1956—1960 гг. Наши ученые, творчески работая вместе с советским народом, будут развивать и дальше науку на благо нашей Родины.

Вооруженная великим жизнеутверждающим учением марксизма-ленинизма, тесно сплоченная вокруг Ленинского Центрального Комитета, коммунистическая партия смело поведет нашу страну к полному торжеству коммунизма.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 3

А. В. ДУМАНСКИЙ

ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ЯВЛЕНИЙ СМАЧИВАНИЯ

Доклад на общем собрании Отделения химических наук АН СССР 28 октября 1955 г.

1. На коллоидные системы, особенно после работ Во. Оствальда и Фрейндлиха, установился взгляд, как на системы многофазные с явно выраженными поверхностями раздела. Ввиду этого для коллоидной науки получило большое значение учение о поверхностных явлениях. С точки зрения поверхностной энергии проводились исследования лиофильности дисперсных систем. Целый ряд обстоятельных работ был проведен с начала XX в. Зная удельную поверхность и принимая наличие мономолекулярного слоя, можно легко рассчитать количество сорбированной жидкости на единицу поверхности, чем можно характеризовать лиофильность системы.

Большие работы по поверхностным явлениям проведены у нас в Союзе, особенно в лабораториях Б. В. Ильина, М. М. Дубинина и А. В. Киселева. С подробным обзором работ этого рода не только у нас, но и за границей, можно ознакомиться, например в книгах Киселева [1], Адама [2], Райдила [3], Дубинина, Ильина и др.

Все изложенные соображения о лиофильности можно более или менее строго применять лишь к системам с дисперсной фазой, имеющей строго ограниченную поверхность раздела с дисперсионной средой. Главная масса лиофильных коллоидов (коллоиды — высокомолекулярные соединения) не имеет строго выраженных поверхностей раздела своих мицелл, молекулярных скоплений и отдельных макромолекул и в ряде случаев вряд ли обладает вообще поверхностной, междумицеллярной энергией. Из изложенного видно, что изучение лиофильности всех коллоидных систем, исходя из понятия о поверхностной энергии, не всегда возможно за исключением суспензоидов, хотя и в этом случае не всегда можно отождествлять поверхностное натяжение и свободную поверхностную энергию [4].

Две величины, характерные и более или менее легко непосредственно определяемые для всевозможных коллоидных систем, являются — теплота смачивания единицы массы коллоида и количество сорбционно-связанной среды (например, связанная вода) этой массой. Эти две величины, неразрывно связанные друг с другом, связаны и с поверхностной энергией дисперсоидов, и с энергией взаимодействия между молекулами и радикалами высокомолекулярных соединений и молекулами жидкой среды. Основываясь на этих двух величинах, можно изучать непосредственно лиофильные свойства коллоидных систем всех типов. Благодаря этой взаимосвязи предложение Ребиндера оценивать гидрофильность коэффициентом q_1/q_2, где q_1 — теплота смачивания сухого объекта водой и q_2 — углеводородом, остается в силе для всех систем.

Наша лаборатория ИОНХ АН УССР с сотрудниками: С. Ф. Быковым, Р. В. Войцеховским, П. А. Демченко, Л. Г. Демченко, И. А. Думанским, О. Д. Куриленко, Я. Ф. Меженым, Р. В. Михалюком, Е. Ф. Некрячем,

Ф. Д. Овчаренко и В. И. Солнышкиным, предприняла подробные исследования теплового эффекта смачивания в зависимости от количества сорбционно-связываемой среды (преимущественно воды). Теплоты смачивания определялись в адиабатическом калориметре с сухими коллоидными веществами. Ввиду большой величины теплового эффекта и удобства пользования адиабатическим калориметром точность измерений была достаточно большой. Определение количества связанной воды возможно проводить различными способами [5—6], и получаемые величины дают достаточно сходящиеся числа. Например, количество связанной воды на 100 г сухого крахмала, определенное криоскопическим, калориметрическим, индикаторным методами, по диэлектрической постоянной, по удельным весам и т. д., дает в среднем значение $A = 33{,}4$ г при колебаниях от 32 до 35 г.

2. Тепловой эффект смачивания в конечном итоге является результатом взаимодействия молекул смачивающей жидкости и молекул смачиваемого тела. Природа сил сцепления между молекулами различна и зависит от рода взаимодействующих молекул. Оставляя в стороне силы химического взаимодействия, напомним, что взаимодействие между молекулами может осуществляться в результате ориентационного, индукционного и дисперсионного эффектов. Структура молекул определяет, какой вид взаимодействия преобладает в каждом отдельном случае. Помимо этого часто взаимодействие между молекулами может осуществляться за счет водородной связи. В этих случаях водородная связь накладывается на упомянутые ранее виды взаимодействия. Это обстоятельство становится особенно существенным при исследовании гидрофильности.

Водородная связь проявляет себя в молекулах целлюлозы, крахмала, белков и других высокомолекулярных соединений. Этот вид связи часто преобладает при взаимодействии молекул воды с адсорбентами и молекулами высокомолекулярных соединений в водных растворах.

3. Разберем случай смачивания водой нерастворимого адсорбента, когда взаимодействие между молекулами жидкости и твердой фазой осуществляется, преимущественно, за счет водородной связи. Механизм смачивания можно представить в следующем виде. Молекулы жидкой воды $(H_2O)_n$ распадаются на простые молекулы H_2O, причем поглощается $-Q_p$ калорий тепла. Сорбируясь теперь на неизменяемом сорбенте, выделяется $+Q_{см}$ калорий тепла. Проводя процесс в калориметре, определяем количество тепла

$$Q = Q_{см} - Q_p. \qquad (1)$$

В результате процесса A граммов свободной воды жидкой перейдет в связанное состояние у поверхности адсорбента. $Q/A = q$ равно теплоте образования 1 г связанной воды. В случае адсорбента, представляющего собой высокополимерное соединение, ассоциаты которого могут распадаться на простейшие, на которых уже идет сорбция, дополнительно надо принять Q_k — теплоту распадения ассоциатов полимера, тогда:

$$Q = Q_{см} - Q_p - Q_k.$$

Величина Q показывает, что теплота смачивания по существу является теплотой перехода воды из свободного состояния в связанное. Такой переход можно рассматривать как фазовый; новая фаза характерна своей двухмерностью как пленка, близкая к мономолекулярному слою. Если при смачивании связалось A граммов воды на 100 г сухого вещества и выделилось Q калорий тепла, то $100 \cdot Q/A$ выражает собой теплоту перехода 1 г воды в связанное состояние. Исследования показали, что теплоты смачивания водой различных веществ обнаруживают постоянство, если их относить к единице массы связанной жидкости. Для 1 г связанной воды можно написать: $100 \cdot Q/A \approx 80$ кал/г, для грамм-моля ≈ 1500 кал/г. Насколько это постоянство соблюдается [6], видно из табл. 1.

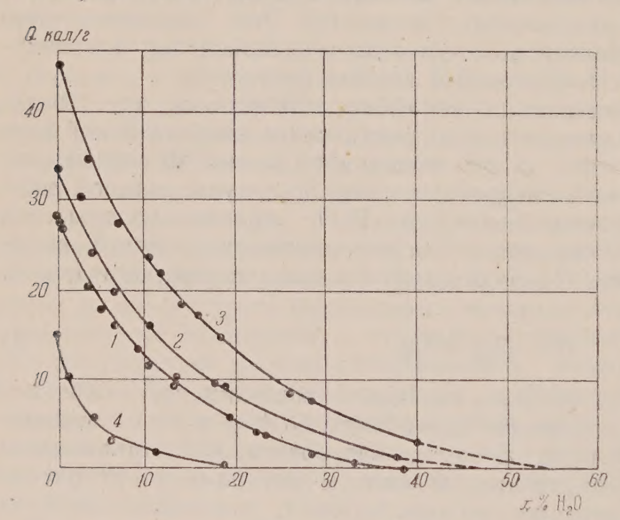
Роде [7], используя данные, полученные различными авторами по теплотам смачивания сухих почв, и приняв, что их наименьшая влажность

Таблица 1

Вещество	$100 \cdot Q/A$	Q	A	$\frac{1}{c}\Sigma\frac{\Delta q}{\Delta x}$
Крахмал картофельный	78	28,1	35,1	80
Целлюлоза сульфитная	80	13,0	16,2	78,4
Агар	80	44,9	56	77,9
Желатина, нераств. фракция	80	32,6	40,7	83,5
Силикагель	80	22,7	28,3	75,0
Натровое мыло (стеарат)	80,5	4,5	5,6	80,0

A, при которой тепловой эффект смачивания равен нулю, является связанной водой, сделал подсчет величин $100 \cdot Q/A$ и нашел, что $100 \cdot Q/A$ равна той же постоянной — 80 кал/г. Исследования Мура (1953 г.) подтвердили высказанную нами закономерность постоянства выделяющегося количества тепла при поглощении единицы массы связанной воды на примере различных текстильных волокон [8]. Очень близко к постоянству Q/A подошел Андрианов [9], изучая сорбционный коэффициент воды.

Постоянную Q/A можно получить графически из изотермы интегральных теплот смачивания Q в зависимости от влажности адсорбента. Такие изотермы были даны Родевальдом [10] для крахмала. В позднейшее время они неоднократно получались многими авторами. Нами такие изотермы были получены для крахмала, желатины, силикагеля, глин и др. На фиг. 1 показан характер этих кривых.

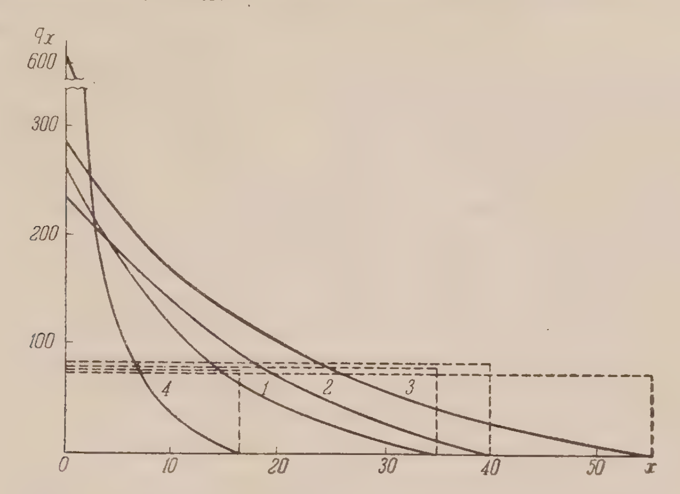


Фиг. 1. Изотермы интегральных теплот смачивания: 1 — крахмала картофельного; 2 — желатины, 3 — агара; 4 — сульфитной целлюлозы

На основании изотерм интегральных кривых строим дифференциальные кривые фиг. 2 в зависимости от влажности x. Площадь фигуры, ограниченная кривой и осями координат, равна величине интегральной теплоты смачивания сухого адсорбента. Отложим величину этой площади в виде прямоугольника так, чтобы одна сторона его была равна минимальной влажности объекта c, при которой теплота смачивания $q = 0$, т. е. при A, равном количеству связанной воды, тогда другая сторона, отложенная по оси ординат, и будет равна количеству тепла, выделившегося при связывании 1 г воды. Таким образом был обработан целый ряд кривых интегральных теплот и мы видим (фиг. 2), что отрезки по ординате с большой точностью совпадают, т. е. Q/A — постоянная ($\sim$80 кал)

Приведенное построение соответствует уравнению $Q = f(x)$, которое не удалось решить Родевальду и последующим исследователям. Некряч предложил, исходя из изотерм смачивания, графически показать равенство, Q/A = постоянная [11].

При таком графическом решении задачи не требуется отдельными опытами определять количество связанной воды. Насколько величина $100 \cdot Q/A$ близка к величине $\frac{1}{c} \sum \frac{\Delta q}{\Delta x}$, видим из данных, приведенных в табл. 1.



Фиг. 2. Изотермы дифференциальных теплот смачивания: *1* — крахмала картофельного; *2* — желатины; *3* — агара; *4* — сульфитной целлюлозы

Если фазу A представить пленкой, смачивающей поверхность $S\ \frac{\text{см}^2}{\text{г}}$, и так как $A = S \cdot \delta \cdot 1$, то

$$q_s = \frac{80}{S} = 80 \cdot \delta,$$

равно энергии образования 1 см². Так как 80 и δ — постоянные (δ — толщина мономолекулярной пленки), то q_s — изменение полной поверхностной энергии адсорбента есть величина постоянная. Задавшись $\delta = 3$Å, получаем для $q_s = 101$ эрг/см². Величина $\delta = 3$Å взята из работы Гаркинса и Джура [12], где они находят пленку воды толщиной в 5 молекулярных слоев равной 15 Å. Величина q_s получается несколько меньшей полной поверхностной энергии воды.

4. Разберем несколько примеров приложения нашей закономерности.

а) Смачивание крахмала. Зная количество сорбционно-связанной крахмалом воды, легко вычислить число молекул воды n, соединившихся с одним глюкозным кольцом молекулы крахмала:

$$\frac{0{,}334}{18} \cdot 162 = n = 3,$$

сюда входит число грамм-молей воды $\frac{0{,}334}{18}$ на 1 г-мол. глюкозного кольца ($M = 162$). Видим, что каждое глюкозное кольцо крахмала присоединяет три молекулы воды.

На возможность объяснить явление сорбции воды крахмалом наличием водородных связей нами было обращено внимание еще в 1949—1950 гг. Сейчас, после работы Самеца, об этом можно говорить уверенно. Исследование поглощения в инфракрасном спектре показало, что в сухом крахмале возможны водородные связи между гидроксильными группами. В присутствии воды идет присоединение ее молекул в первую очередь к первичным гидроксилам, затем к вторичным. Возможно также образование водородных связей с глюкозидным кислородом.

Зная теплоту смачивания 1 г крахмала, $Q = 28{,}1$ кал/г, определяем

теплоту на 1 г-мол. крахмала: 28,1 $\times$ 162 = 4698,1 кал, отсюда на один гидроксил 1566 кал/г. Эта величина не является теплотой соединения H_2O и гидроксила, но меньше ее, как это говорит уравнение (1)

$$Q < Q_{см}$$

на величину Q_p теплоты образования ассоциатов воды из молекул H_2O.

Интересно отметить, что 1 г-мол. воды, переходя из свободного в связанное состояние, выделяет почти такое же количество тепла ($\approx$1500 кал), как при переходе в состояние льда.

б) Смачивание целлюлозы. Из теплот смачивания целлюлозы определяем количество связанной воды, зная, что $100 \cdot Q = 80$ A. Производя вычисления количества n, получаем $n<3$ (два или единица). Очевидно, соединение мицелл-молекул в прочные волокна экранирует некоторые гидроксилы, делая их недоступными для молекул воды. При измельчении целлюлозы число n увеличивается, доходя даже до $n = 3$. При механическом измельчении возможен разрыв кольца, обнажение гидроксилов и увеличение числа возможных присоединений. О возможности разрыва кольца говорит Стрепихеев [13], а также Паксу [14].

По количеству связанной воды и по теплоте смачивания можно судить о наиболее правильной температуре сушки, при которой гидрофильность не меняется. Опыт показал, что изменения гидрофильности не замечается, если сушку проводить в вакууме при 55—60°

Лауэром [15] были определены теплоты Q смачивания водой ряда сортов целлюлозы, их плотности в воде и четыреххлористом углероде. На основании плотностей по уравнению, данному Войцеховским [16], было вычислено количество сорбционно-связанной воды и, зная величину Q (Лауэра), вычислена величина $100 \cdot Q/A$, оказавшаяся равной $\sim$80. Получилось хорошее подтверждение нашей закономерности.

Таблица 2

Сорт целлюлозы	A на 100 г	Q кал/г
Хлопковая . . .	12,75	10,2
Сульфитная . . .	17,2	13,8
Азотнокислая . .	19,75	15,9
Сульфатная . . .	21,4	17,2

Что присоединение молекул воды идет по гидроксилам, подтверждается опытами Накагавы [17], изучавшего теплоту смачивания водой ацетилированных крахмала, гликогена, инулина и показавшего значительное понижение теплот смачивания сравнительно с незамещенными продуктами.

Различные сорта технической целлюлозы отличаются друг от друга по теплотам смачивания, а отсюда по количеству связанной воды (гидрофильности), что видно из данных табл. 2.

Пользуясь теплотами смачивания, можно подойти к объяснению механизма процесса мерсеризации при действии раствором NaOH различной концентрации на различные сорта целлюлозы [18]. Опыты показали, что теплота смачивания растворами линейно зависит от концентрации щелочи—C. На фиг. 3 и 4 показаны результаты опытов. По оси ординат отложены теплоты смачивания различных сортов целлюлозы, а по оси абсцисс — концентрации щелочного раствора. Получен ряд почти параллельных прямых, искривленных лишь близ оси ординат. Семейство этих прямых удовлетворяет следующему уравнению:

$$Q = q_1 + \frac{dQ}{dC} \cdot C; \quad Q = q_1 + C \cdot \operatorname{tg} \alpha,$$

где Q — теплота процесса; q_1— постоянная для каждого сорта; α — угол наклона кривых; $\operatorname{tg} \alpha$ изменяется от 1,10 до 1,25.

Величина Q слагается из двух величин: теплоты q_1 смачивания водой (см. табл. 2) и теплоты процесса реагирования с NaOH. Теплота смачива-

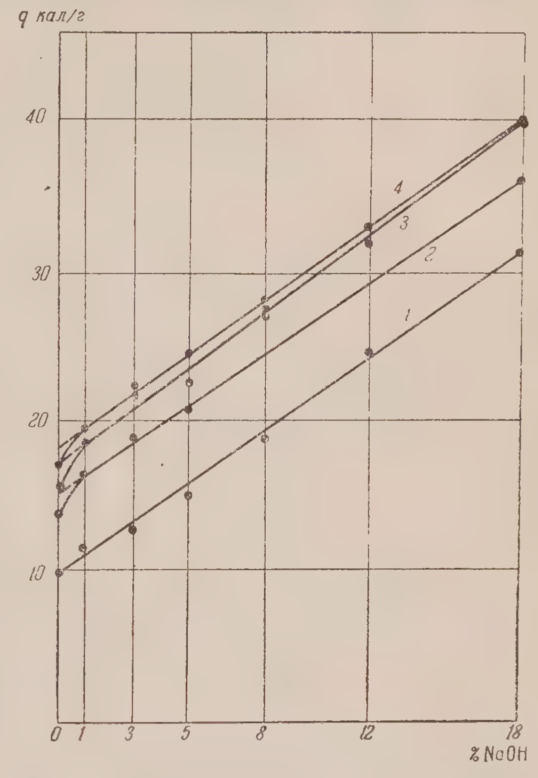
ния водой определяет доступность реактива к гидроксилам, т. е. определяет степень деструкции волокна, которая у различных сортов не одинакова; на основании опытов можно расположить сорта в следующий ряд: хлопковая < сульфитная < азотнокислая < сульфатная.

в) Разберем, в качестве нового примера, вопрос о гидрофильности капрона; его формула:

$$HOOC(CH_2)_5 \cdot NH[CO(CH_2)_5 \cdot NH]_n \cdot$$
$$\cdot CO(CH_2)_5 \cdot NH_2$$

Теплота смачивания, по определению Михайлова и Скуратова [19], для неориентированного волокна равна 6,3 кал/г и для ориентированного 6,8 кал/г.

Исходя из уравнения $M/n = \frac{18 \cdot 80}{Q}$, получаем для волокна $M/n = 229$ и $M/n = 212$. Химическая формула мономера имеет молекулярный вес $M = 113$. Отсюда видим, что на димер приходится одна водородная связь, насыщаемая молекулой воды, остальные водородные связи идут на сшивание молекул димеров друг с другом. В работе Шигорина, Михайлова и Макарьевой [20] показаны, на основании инфракрасного спектра поглощения, возможные межмолекулярные и внутримолекулярные водородные связи.



Фиг. 3. Изотермы теплот взаимодействия целлюлозы с растворами едкого натра: *1* — хлопок; *2* — сульфитная целлюлоза; *3* — азотнокислая целлюлоза; *4* — сульфатная целлюлоза

г) Мыла, их фильность [21]. Были определены теплоты смачивания водой стеарата и пальмитата натрия, и по нашей формуле высчитано количество молекул воды, присоединившихся к молекуле насыщенного мыла. Оказалось, что присоединяется одна молекула воды, и можно написать следующие формулы «гидратов»:

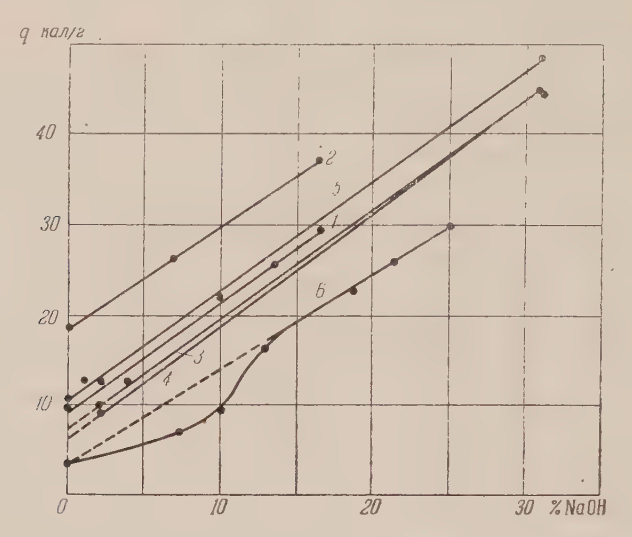
$$CH_3(CH_2)_{18}-\underset{\displaystyle NaOH}{\underset{|}{COO}} \cdots\cdots\cdots H_2O$$

$$CH_3(CH_2)_{14}\,\underset{\displaystyle NaOH}{\underset{|}{COO}} \cdots\cdots\cdots H_2O$$

Вероятно, присоединение молекулы воды идет по водородным связям через кислород карбоксила

$$-\overset{\displaystyle O}{\overset{/\!/}{C}}-\underset{\displaystyle H_2O}{\underset{\vdots}{ONa}}$$

Мыла с двойной связью в углеводородной цепи более гидрофильны и присоединяют до двух молекул H_2O, например олеат натрия. Мыло с одной двойной связью и одним гидроксилом в углеводородной цепи, например рицинолеат, присоединяет до трех молекул H_2O.



Фиг. 4. Изотермы теплот взаимодействия целлюлозы с растворами едкого натра (литературные данные): *1* — хлопок природный (Моррисон и др.); *2* — то же, мерсеризованный; *3* — сульфитная целлюлоза, промытая спиртом (Войцеховский и др.); *4* и *5* — то же, другие сорта; *6* — хлопковая целлюлоза (Барат и Льюис)

Предельные углеводороды смачивают мыла и присоединяют свои молекулы. В этом случае тепловой эффект гораздо меньше, чем при смачивании водой, ввиду того что он обязан гораздо более слабым силам дисперсионного эффекта. Калориметрические опыты показали, что на каждую CH_3- и CH_2-группу мыла выделяется 0,065 кал/г, т. е. мыло, смачиваясь углеводородом, выделяет количество тепла прямо пропорциональное числу углеродов его углеводородной цепи:

$$Q = 0{,}065 \cdot n.$$

Поэтому стеарат должен при смачивании выделять: $0{,}065 \times 18 = 1{,}17$ кал; опыт дает близкую величину: $Q = 1{,}16$ кал; пальмитат $0{,}065 \times 14 = 0{,}91$ кал; опыт дает $Q = 0{,}94$.

Эта закономерность приложима к предельным мылам и предельным углеводородам. Непредельные мыла, благодаря подвижности молекулы по двойной связи с зигзагообразностью цепи, выделяют меньшее количество тепла ввиду экранирования звеньев цепи друг другом. Поэтому количество выделенного тепла равно:

$$Q = \frac{0{,}065}{2} \cdot n.$$

Олеат содержит те же 18 молекул углерода в цепи, но, имея двойную связь, может, согласно формуле, дать лишь

$$Q = 9 \times 0{,}065 = 0{,}58 \text{ кал.}$$

Опыт дает $Q = 0{,}54$ кал, т. е. величину, близкую к вычисленной. Рицинолеат, содержащий 18 углеродов в цепи, имеет $Q = 0{,}47$ кал. Здесь, кроме

вышеуказанного экранирования, дополнительно группа OH экранирует находящуюся при ней CH_2-группу. Отсюда общая формула для смачивания таких мыл углеводородом выразится:

$$0{,}065\,(n/_2-1) = 0{,}065 \times 7 = 0{,}45 \text{ кал},$$

т. е. величиной, очень близкой к опытной, 0,47 кал. На основании этих опытов мыла по олеофильности располагаются в ряд:

Стеарат > олеат > рицинолеат

1,16 0,54 0,47 кал

д) На основании теплот смачивания мыл углеводородами можно дать энергетический механизм моющего действия [22].

Чтобы отмыть жирные (масляные) пятна от ткани, требуется, чтобы энергия связи жира (углеводорода) с тканью (например целлюлозой) была меньше энергии связи жира с мылом. Целлюлоза смачивается октаном, выделяя 0,37 кал., вазелиновым маслом — 0,35 кал. и подсолнечным маслом — 0,46 кал. Теплота смачивания мыла маслом равна

$$Q = n \cdot 0{,}065 \text{ кал.}$$

Поэтому до каприлата натрия с 8 углеродами, где $Q = 8 \times 0{,}065 = 0{,}52$ кал., натровые соли жирных кислот не будут обладать моющим действием. Многолетний опыт это подтверждает. Наверно, этим же объясняется способность мыл увеличивать растворимость углеводородов в воде [23]. Отмыванию твердых частиц способствует, кроме того, их пептизация поверхностно-активным веществом — мылом [24].

е) Система масло — мыло — вода не является простой механической смесью, а связана водородными связями и энергией дисперсионного эффекта в определенную систему. Для установления энергетических изменений, происходящих при образовании этих систем, были проведены опыты, основанные на предыдущих выводах.

Мыло смачивалось водой, затем вазелиновым маслом, и в обоих случаях наблюдался тепловой эффект. На основании раньше найденных закономерностей можно написать следующую схему образования тройной системы мыло—масло—вода:

(масло) (мыло) (вода)

↑ ↑

дисперсионный эффект водородная связь

Механические свойства этих систем, являющихся основанием для ряда консистентных смазок, связаны с химизмом их образования. Безводные олеогели олеата и рицинолеата, присоединяя первый — две молекулы, а второй — три молекулы воды, снижают предельное напряжение сдвига [25]. Дальнейшее прибавление воды производит загустение.

ж) По теплотам смачивания глины [26] сильно разнятся друг от друга и дают величины Q от 0,95 кал (каолин дубровский), до $Q = 21{,}0$ кал. (гумбрин). На теплоту смачивания сильно влияет поглощенный катион, который также влияет и на количество связанной воды, если ее определять и другим методом.

Поглощенные катионы по влиянию на теплоту смачивания глин можно расположить в следующем порядке:

$$Ca^{++} > H^+ > Na^+ > K^+,$$

в то время как теплота гидратации этих катионов выражается рядом

H — 255; Ca — 174,5; Na — 97; K — 77.

Теплоты смачивания находятся в коррелятивной связи с механическими свойствами глиняного теста. Но так как теплоты смачивания определяются количеством воды, перешедшей из свободного состояния в связанное, то эта корреляция относится к количеству A — связанной воды. Было исследовано предельное напряжение сдвига — P_m при различной влажности теста. Наблюдение проводилось коническим пластометром. Из ряда опытов Овчаренко установил следующую зависимость:

$$P_m = A \cdot e^{kc} \text{ или } \lg P_m = \lg A + kc \cdot \lg e,$$

вместо A можно брать, понятно, Q, вводя соответствующий коэффициент (k — эмпирическая постоянная).

Поглощенные катионы сильно влияют на механические свойства теста. Катионы расположились в ряд, приведенный раньше для зависимости теплот.

5. В заключение отметим явление, наблюдаемое при проникновении в силикагель воды и спиртов.

Многими исследователями было отмечено, что теплоты смачивания силикагеля низшими спиртами больше, чем водой, а высшими — меньше. Последнее само собой понятно,— большие углеводородные радикалы не могут проникать в узкие поры. Остается нерешенным вопрос, почему же спирты с малыми углеводородными радикалами, как метиловый и этиловый, дают теплоту смачивания большую, чем вода [27].

Затрудненное проникновение воды в поры силикагеля [28] можно объяснить наличием у молекул воды и силикагеля водородных связей. Молекула воды, имея двухстороннюю водородную связь

$$H_2O \ldots\ldots H - O - H \ldots OH_2,$$

может одновременно связываться как со стенками капилляра, так и друг с другом, давая структурные образования молекул внутри капилляра. Эти образования требуют дополнительного механического усилия для их разрушения. Молекулы спиртов, имея лишь одну водородную связь CH_3— —$OH \ldots OH_2$ и $C_2H_5OH \ldots OH_2$, могут ее использовать или на соединение со стенкой поры силиката или на образование бимолекул, но не могут дать агрегатов, связанных со стенками капилляра. В случае смачивания крахмала молекулы воды легко расклинивают агрегаты крахмала и внедряются внутрь благодаря подвижности (рыхлости) крахмальных агрегатов. Этого не могут сделать молекулы спирта, обладая гидрофобным углеводородным радикалом, не участвующим в процессе расклинивания, поэтому теплоты смачивания крахмала водой достигают величин, превышающих 20 кал., в то время как теплота смачивания спиртом едва достигает 1,6 кал.

В этом воззрении нас еще более утвердили опыты Думанского и Хайленко [29] по изучению реологических свойств влажного глицерина и растворов сахарозы при помощи чувствительного прибора Шведова, построенного этими исследователями. Оказалось, что как глицерин, так и растворы сахарозы не являются ньютоновыми жидкостями. Исследованные жидкости состоят из молекул, обладающих водородными связями. Последние и дают этим жидкостям структуру, обладающую моментом сдвига. Такой же вязкости раствор канифоли в вазелиновом масле является настоящей ньютоновой жидкостью.

В заключение дадим количественную характеристику понятию гидрофильности.

Гидрофильность поверхности или молекулы высокополимера должна определяться количеством активных участков (радикалов), соединяющихся с H_2O. Исходя из этого, можно написать

$$\frac{aM}{18} = n; \;\; A = 100\,a; \;\; Q = 80 \cdot a,$$

где a — количество граммов связанной воды 1 г адсорбента; 18 — молекулярный вес воды; n — число активных центров, по которым присоединяется молекула воды. Для определения величины n необходимо знать M — молекулярный вес коллоидного вещества. Для случаев, когда молекулярный вес неизвестен, характеризующим гидрофильность является выражение

$$M/n = 18/a \text{ или } n/M = a/18.$$

Первое выражение показывает, какой отрезок молекулярного веса приходится на один активный центр. Второе выражение указывает на относительное количество активных центров молекулы (мицеллы) коллоида. Первая величина должна уменьшаться с возрастанием гидрофильности, вторая — увеличивается.

На основании сказанного можем написать следующий ряд по величине $100\ n/M$:

Na-стеарат <	Na-пальмитат <	капрон <	целлюлоза <
0,3	0,4	0,8	0,9—1,3

< силикагель <	крахмал <	желатина <	агар
1,6	1,9	2,3	2,5

Таким образом, детальное изучение явлений смачивания водой ряда гидрофильных дисперсных систем и коллоидов высокополимеров позволило вычислить и показать, что для образования единицы массы связанной воды для всех исследованных адсорбентов требуется одинаковое количество тепла ~80 кал или на 1 моль ~1500 кал. и дать количественное выражение гидрофильности. На примерах крахмала и целлюлозы показано применение правила «постоянства теплоты образования» связанной воды к решению ряда вопросов по гидрофильности систем. Можно было показать механизм моющего действия мыла в дополнение к имеющемуся взгляду на влияние поверхостно-активных веществ на растворение углеводородов и пептизацию загрязняющих твердых частиц (сажа, пыль).

Проведенные нами исследования позволяют явление смачивания рассматривать аналогично химическому процессу.

Институт общей и неорганической химии
Академии наук УССР

Поступило
10.XII.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Киселев, Усп. хим. 9, 1 (1940).
2. Н. К. Адам, Физика и химия поверхностей, ОГИЗ, М.—Л., 1947.
3. Э. К. Райдил, Химия поверхностных явлений, ОНТИ, Л., 1947.
4. F. Koenig, Z. Elchem. und ang. Chem. 57, 361 (1953).
5. А. В. Думанский и Е. Ф. Некряч, Колл. ж. **17**, 171 (1955).
6. А. В. Думанский, Колл. ж. **12**, 319 (1950).
7. А. А. Роде, Почвенная влага, Изд. АН СССР, М., 1950.
8. W. R. Moore, Text Recorder **70**, № 838, 66 (1953).
9. П. И. Андрианов, Колл. ж. 6, 695 (1940).
10. H. Rodewald, Z. phys. Chem. **24**, 208 (1897); **33**, 593 (1900).
11. А. В. Думанский и Е. Ф. Некряч, Колл. ж. **17**, 168 (1955).
12. W. D. Harkins, G. Jura, J. Am. Chem. Soc. **66**, 919 (1944).
13. А. А. Стрепихеев, ДАН **67**, 243 (1949).
14. Pacsu, J. Pol. Soc. **2**, 565 (1947); цит. по книге З. А. Роговин и Н. Н. Шорыгина «Химия целлюлозы и ее спутников», М.—Л. Госхимиздат, 1953.
15. K. Lauer, Kolloid-Z. **121**, 135 (1951).
16 Р. В. Войцеховский, Укр. хим. ж. **17**, 856 (1951).
17. J. Nakagawa, Bull. Chem. Soc. Japan **26**, 227 (1953).
18. А. В. Думанский и Е. Ф. Некряч, Колл. ж. **15**, 91 (1953).
19. Н. В. Михайлов и М. С. Скуратов, Колл. ж. **16**, 58 (1954).
20. Д. Н. Шигорин, Н. В. Михайлов и С. П. Макарьева, ДАН **97**, 711 (1954).
21. П. А. Демченко, А. В. Думанский и Л. Г. Демченко, Колл. ж. **14**, 164 (1952); А. В. Думанский и П. А. Демченко, ДАН 78, 277

(1951); В. И. Солнышкин, А. В. Думанский и П. А. Демченко, Укр. хим. ж. **20**, 635 (1954).
22. П. А. Демченко, Колл. ж. **14**, 164 (1952).
23. К. А. Поспелова и П. А. Ребиндер, Acta Phys.-Chim. **16**, 71 (1942); Тр. Всес. конференции по колл. хим., Киев, Изд. АН УССР, 1952, стр. 337.
24. П. А. Ребиндер, Физико-химия моющего действия, Сб. Пищепромиздат, 1935.
25. В. И. Солнышкин, Колл. ж. **17**, 48 (1955).
26. Ф. Д. Овчаренко и А. В. Думанский, Колл. ж. **12**, 331 (1950); Ф. Д. Овчаренко, Тр. Всес. конф. по колл. хим. АН УССР, Киев, 1952, стр. 331; Укр. хим. ж. **19**, 139 (1953); Колл. ж. **16**, 134 (1954); ДАН 138 (1951); Новое в строит. технике, Изд. Ак. арх. УССР.
27. А. В. Думанский, Колл. ж. **12**, 319 (1950).
28. А. В. Думанский, Колл. ж. **17**, 324 (1950).
29. А. В. Думанский, И. А. Думанский и Л. В. Хайленко, ДАН 92, 1189 (1953); И. А. Думанский и Л. В. Хайленко, Колл. ж. **15**, 426 (1953).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 3

Л. Я. МАРГОЛИС и С. З. РОГИНСКИЙ

ИЗБИРАТЕЛЬНОСТЬ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Получению кислородсодержащих продуктов прямым окислением углеводородов молекулярным кислородом мешает глубокое окисление до CO, CO_2 и H_2O с полным разрушением углеродного скелета. В литературе [1] прочно утвердилось мнение, что основной причиной низкой селективности каталитического окисления углеводородов является легкость дальнейшего окисления и распада кислородсодержащих соединений в условиях синтеза. Так, например, этапную схему окисления олефинов принято представлять следующим образом:

Олефин → альдегид → кислота → CO → CO_2
↓
окись олефина → альдегид ↗

Твигг [2] предложил схему окисления этилена на серебре, в которой альдегиды (формальдегид и ацетальдегид) являются промежуточными продуктами полного окисления:

C_2H_4 + O_2 (адсорб.)
⇅
C_2H_4O
CH_2O CH_3CHO → адсорб. остаток
CO_2 + H_2O

Понгратц [3], Сосин [4] и Долгов [5] считают, что окисление ароматических соединений во фталевый и бензойный альдегиды протекает ступенчато. Например нафталин превращается сперва в нафтол, далее в нафтагидрохинон, затем во фталевый ангидрид и, наконец, в CO_2:

а) ... $\xrightarrow{+O_2}$ ... $\xrightarrow{+O_2}$ CH—CO, CH—CO >O + $2CO_2$ + H_2O

б) $C_6H_5CH_3$ $\xrightarrow{+O_2}$ C_6H_5—CH$_2$—O—O—H → C_6H_5CHO → C_6H_5COOH; C_6H_5—CH$_2$—O—H

в) ... $\xrightarrow{+O_2}$ ... $\xrightarrow{+O_2}$ ... → ... $\xrightarrow{+O_2}$ CO_2

Поэтому большинство исследователей, стремившихся к получению продуктов мягкого окисления, придавало большое значение подысканию условий быстрого вывода кислородсодержащих соединений из зоны реакции. Имеется достаточно данных приписывать органическим кислородным соединениям бо́льшую реакционную способность, чем насыщенным углеводородам, однако это не общий закон, и в отношении олефинов применимость его не совсем очевидна.

Сравнительное исследование, проведенное на двух основных типах катализаторов мягкого окисления — серебре и пятиокиси ванадия [6], показало, что ацетальдегид и формальдегид окисляются значительно быстрее пропилена. Отсюда следует, что в определенных случаях и для олефинов низкая селективность процессов может быть следствием невыгодных соотношений скоростей образования и превращения промежуточных стабильных кислородсодержащих соединений (альдегиды, окиси, кислоты), препятствующих накоплению ценных продуктов. Однако эта причина не может быть единственной и общей. Так, на серебре окисление окиси этилена, практически являющейся единственным ценным продуктом реакции, меньше скорости окисления этилена, но селективность процесса все же невелика вследствие значительного образования CO_2. На типичных катализаторах глубокого окисления углеводородов (платина, хромиты магния и меди и др.) при температурах 200—400° альдегиды окисляются главным образом в кислоты и только частично в CO_2 [7]. В этих же условиях как непредельные, так и предельные углеводороды окисляются до воды и углекислого газа и в продуктах реакции обнаруживаются только следы альдегидов и кислот. Это обосновывает осторожное критическое отношение к принятым этапным схемам окисления углеводородов, не доказанных прямыми опытами. Метод меченых атомов в сочетании с исследованием кинетики процесса позволяет установить генетические соотношения отдельных продуктов реакции. В частности, вводя радиоактивный углерод C^{14} в одних случаях в молекулу исходного органического соединения, а в других — в предполагаемый промежуточный продукт глубокого окисления и определяя распределение радиоактивности в продуктах реакции, можно установить их происхождение и скорости частных реакций в сложном процессе.

В настоящем исследовании мы стремились выяснить генетические соотношения между различными стабильными кислородсодержащими соединениями в каталитическом окислении углеводородов*. В части опытов окисление проводилось в статических условиях при давлениях (0,5—0,8 мм рт. ст.), частью в динамических условиях при атмосферном давлении. В продуктах реакции CO_2, CO, O_2 и углеводороды определялись объемным анализом, альдегиды—гидроксиламиновым и полярографическим методами; окись этилена — поглощением смесью $HCl + NaCl$. Для проведения опытов с мечеными молекулами по разработанной ранее методике были синтезированы этилен [8] и ацетальдегид [9]. Радиоактивности исходных соединений и продуктов реакции после их разделения определялись промером препаратов углекислого бария на торцовых счетчиках со слюдяным окошком. В качестве катализаторов были использованы типичные мягкие окислительные контакты: металлическое серебро и окислы металлов V и VI группы периодической системы элементов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

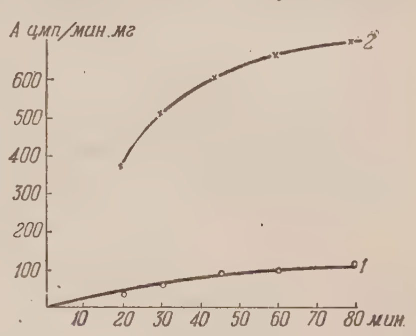
1. Окисление этилена на серебре. На фиг. 1 и табл. 1 приведены данные по распределению радиоактивности между CO_2 и C_2H_4O при окислении смеси этилена, меченного радиоуглеродом C^{14}, окиси этилена и кислорода

---

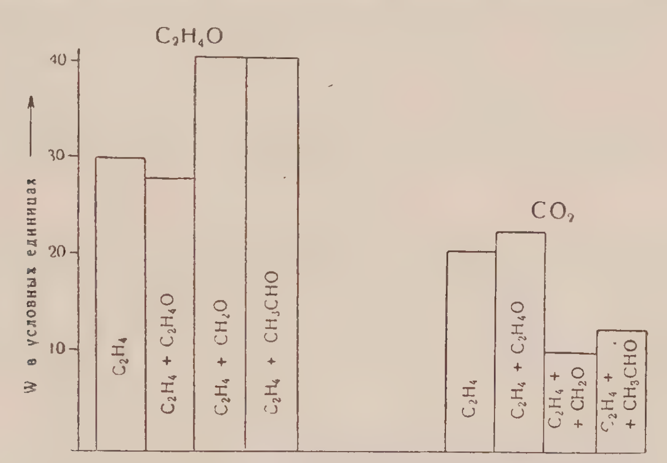
* Стабильными продуктами мы называем вещества, поддающиеся выделению и аналитическому определению обычными химическими методами в противоположность радикалам и другим нестойким формам, обнаруживаемым только спектральными, магнитными и другими методами или по косвенным кинетическим данным.

на серебре при 220°. Удельная радиоактивность CO_2 близка к удельной радиоактивности этилена и значительно превышает радиоактивность окиси этилена. Исходя из величины удельной радиоактивности, легко рассчитать долю углекислого газа, образующейся прямо из этилена, минуя окись этилена; при 220° она составляет 80%, а доля, получающаяся доокислением окиси этилена, ~ 20%.

По наиболее принятой схеме Твигга углекислый газ образуется через альдегиды, минуя окись этилена, через формальдегид и доокислением окиси этилена через ацетальдегид (см. схему 1). Окисляя смеси этилена, меченного C^{14} в одних опытах с ацетальдегидом и в других — с формальдегидом, и определяя в этих опытах концентрации и удельные радиоактивности различных продуктов реакции, можно установить скорости частных реакций индивидуальных соединений и их смесей. На фиг. 2 приведены диаграммы скоростей (в условных единицах) реакций образования окиси этилена и углекислого газа на серебре при окислении молекулярным кислородом смесей: этилена с окисью этилена, этилена с ацетальдегидом, этилена с формальдегидом. Скорость образования окиси этилена в присутствии



Фиг. 1. Изменение удельных радиоактивностей окиси этилена *1* и углекислого газа *2* во время окисления смеси этилена, меченного C^{14}, окиси этилена и кислорода на серебре при 220°



Фиг. 2. Диаграммы скоростей образования окиси этилена и углекислого газа при окислении чистого этилена и его смесей с окисью этилена и альдегидами на серебре при 220°

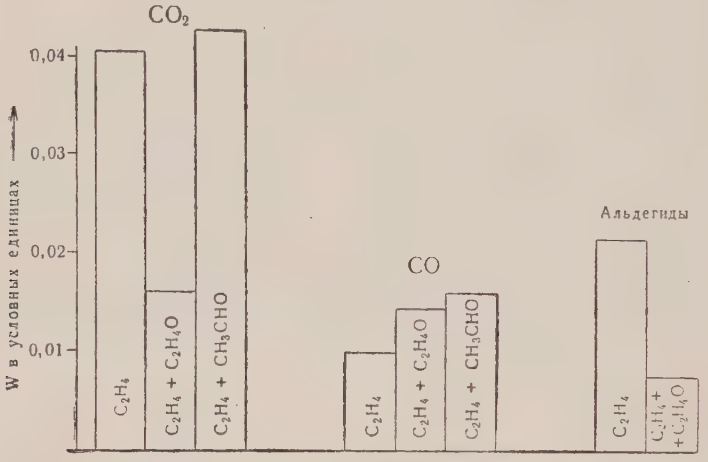
формальдегида и ацетальдегида несколько увеличивается, а скорость образования углекислого газа уменьшается. Следовательно, альдегиды не усиливают образования углекислого газа и поэтому не могут быть

Таблица 1

Температура в °С	Время контакта в сек.	Степень превращения этилена в %	Удельная радиоактивность в имп/мин. мг			Доля CO_2 в % из	
			исходн. C_2H_4	C_2H_4O	CO_2	C_2H_4	C_2H_4O
220	3	60	840	130	700	80	20

главными промежуточными продуктами образования CO_2 как из этилена, минуя окись этилена, так и самой окиси этилена.

2. Окисление этилена и пропилена на окислах ванадия. При окислении этилена и пропилена на V_2O_5 в продуктах реакции обнаружены формальдегид, ацетальдегид, муравьиная и уксусная кислоты, а также в значительных количествах окись углерода и углекислый газ. В продуктах реакции нам не удавалось найти даже следов окисей этилена и пропилена. Для выяснения генетических взаимоотношений разных стабильных кислородсодержащих продуктов исследовались скорости окисления молекулярным кислородом смесей, меченных C^{14}: 1) этилена с окисью этилена и 2) этилена с ацетальдегидом. Определялось распределение радиоактивности между различными продуктами реакции (см. табл. 2). Оказалось (фиг. 3), что скорость образования углекислого газа не изменяется от



Фиг. 3. Диаграммы скоростей образования альдегидов, окиси углерода и углекислого газа при окислении чистого этилена и его смесей с окисью этилена и ацетальдегидом на V_2O_5 при 400°

присутствия ацетальдегида в смеси и подавляется в присутствии окиси этилена. Следовательно: 1) ни ацетальдегид, ни окись этилена не могут быть главными промежуточными продуктами образования углекислого газа; 2) хотя скорость образования окиси углерода усиливается в присутствии окиси этилена и ацетальдегида, но радиометрия показывает, что одновременно усиливается образование CO из альдегида и это позволяет считать, что в обоих случаях, как для CO_2, так и для CO, ни альдегид, ни окись этилена не могут быть основными промежуточными продуктами этих реакций.

Таблица 2

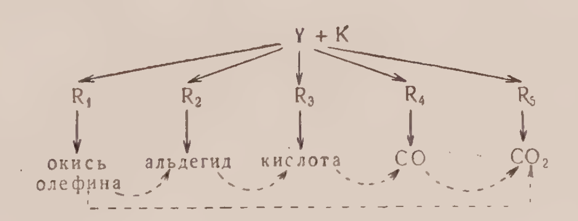
Окисление смеси этилена, ацетальдегида и кислорода на V_2O_5 при 400°

Состав смеси в объемн. %			Удельная радиоактивность исходных веществ в имп/мин. мг	Удельная радиоактивность в имп/мин. мг	
C_2H_4	CH_3CHO	O_2		CO_2	CO
30	25	45	$CC^{14}H_4 = 740$	556	515
40	20	40	$CC^{14}H_4 = 250$	55	66
28	25	47	$CC^{14}H_4 = 840$	200	208

В условиях опыта окись углерода почти не окисляется в углекислый газ, что дает возможность раздельно следить за происхождением каждого из них. Вызываемое альдегидом одновременное усиление образования CO и ослабление образования CO_2 показывает, что CO и CO_2 образуются из углеводородов параллельными независимыми путями через неидентифицированные промежуточные продукты.

Обсуждение результатов

Между каталитическим действием серебра и окислов ванадия имеется существенное различие: на серебре в определенных условиях преобладает присоединение кислорода по месту двойной связи с образованием окиси этилена, а на окислах ванадия при широких вариациях внешних условий окисей олефинов среди продуктов не удается обнаружить. Напротив, образование альдегидов и кислот на V_2O_5 и других окислах (WO_3, MoO_3 и т. д.) значительно сильнее, чем на серебре. Несмотря на такое различие в составе продуктов на окислах и серебре, изотопные данные в некоторых отношениях имеют большое сходство. Так, дальнейшее окисление или распад окиси этилена на оксидном контакте или альдегидов на серебре не является основной причиной их отсутствия в продуктах реакции; при окислении этилена на серебре, этилена и пропилена на окислах последовательное образование нескольких устойчивых кислородных соединений либо вовсе не имело места, либо играло второстепенную роль по сравнению с параллельным их образованием. При окислении углеводородов на этих катализаторах образование углекислого газа и окиси углерода происходит также в основном, минуя альдегиды и окиси этилена. На основании литературных данных и наших измерений вероятная схема каталитического окисления углеводородов имеет следующий вид:



где Y — углеводород; K — катализатор; R_1 — R_5 — промежуточные лабильные продукты, вероятно, типа перекисных радикалов. Этот вывод имеет существенное значение для направления дальнейших исследований. Стремясь улучшить результаты, в первую очередь следует искать катализаторы, которые обеспечивают желаемое направление реакции, и подавлять параллельные направления регулированием химического состава катализатора, а также изменениями условий процесса. Только после этого следует обеспечить вывод продуктов мягкого окисления из зоны реакции без разрушения.

Любой из рассмотренных параллельных путей окисления представляет сложный стадийный процесс. Изложенные кинетические и изотопные данные приводят только к негативному выводу — невозможности прохождения реакций через промежуточные устойчивые продукты. Положительные указания о характере промежуточных стадий и продуктов дают исследование изотопного обмена, анализ кинетических уравнений и ряд других данных. Можно считать вероятным, что первичным этапом является образование однозарядного молекулярного иона O_2^-. Переходной комплекс контролирующего этапа содержит O_2^- и, вероятно, прочно адсорбированную молекулу углеводорода. В качестве дальнейших про-

межуточных активных форм кислорода фигурируют O^- и может быть также O_3^-. Получающиеся промежуточные формы для каталитического окисления существенно отличаются от аналогичных форм гомогенного окисления.*

В нашем исследовании мы получили сходную картину для двух углеводородов и трех окисляемых кислородных соединений. Серебро — типичный металлический катализатор мягкого окисления, но по литературным данным медь и ее сплавы в ряде случаев сходны с серебром. По нашим и литературным данным, V_2O_5 в свою очередь является представителем группы окисных контактов (WO_3, MoO_3 UO_2) и т. д.), дающих сходные продукты. Поэтому можно думать, что найденные нами соотношения имеют сравнительно широкое распространение в первую очередь в процессах окисления ароматических углеводородов и спиртов, что следует проверить методом радиоактивных индикаторов, поскольку все другие методы дают неоднозначные результаты.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что при окислении этилена на серебре альдегиды не могут быть главными промежуточными продуктами для образования углекислого газа.

2. Показано, что на V_2O_5 окись углерода и углекислый газ образуются параллельными независимыми путями, минуя альдегиды.

3. Дана вероятная схема каталитического окисления углеводородов.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
4.VI.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Ф. Марек и Д. А. Ган, Каталитическое окисление органических соединений, ОНТИ, М., 1936; О. М. Тодес, и Т. И. Андрианова, ЖФХ 27, 1483 (1953).
2. G. H. Twigg, Proc. Roy. Soc. A. 188, 103 (1946).
3. A. Pongratz, K. Scholtis, Ber. 76, 1179 (1943).
4. С. Л. Сосин и А. М. Следков, Усп. хим. 23, 377 (1954).
5. Б. Н. Долгов, Катализ в органической химии, Госхимиздат, М., 1949, стр. 134.
6. Т. И. Андрианова и С. З. Рогинский, ЖОХ 24, 605 (1954).
7. Л. Я. Марголис и О. М. Тодес, Проблемы кинетики и катализа, 6, 281, 1949, Изд. АН СССР.
8. Л. Я. Марголис, Б. В. Клименок и О. А. Головина, ДАН 86, 313 (1952).
9. Г. В. Исагулянц и О. А. Головина, ДАН 93, 659 (1953).

* Не следует отождествлять эти образования с аналогичными ионами в растворах и газе.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 3

Е. А. ПОРАЙ-КОШИЦ, Д. И. ЛЕВИН и Н. С. АНДРЕЕВ

О СТРУКТУРЕ НАТРИЕВОБОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ В СВЯЗИ С ЯВЛЕНИЕМ ОПАЛЕСЦЕНЦИИ

СООБЩЕНИЕ 4. ЗАВИСИМОСТЬ СТРОЕНИЯ НАТРИЕВОБОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ ОТ ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТИ ПРОГРЕВАНИЯ ПРИ ПОСТОЯННОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

В предыдущих сообщениях двух первых авторов настоящей статьи и Жданова были изложены экспериментальные результаты изучения рассеяния видимого света способными опалесцировать и выщелачиваться натриевоборосиликатными стеклами [1], экспериментальные результаты сорбционного, рентгенографического и электронно-микроскопического исследования строения пористых продуктов выщелачивания этих стекол [2], а также взгляды авторов на строение невыщелоченных стекол («субмикронеоднородная структура») и на причины их опалесценции [3]. Согласно этим взглядам, увеличение интенсивности светорассеяния, наблюдающееся при повышении температуры стекол в зоне опалесценции (~550—700°), объясняется ростом областей химической неоднородности, которые присутствуют даже во вполне прозрачных стеклах, имея в последних сравнительно малые размеры. Экспериментальным обоснованием этих взглядов явилось сравнительное изучение строения пористых продуктов выщелачивания опалесцирующих и прозрачных стекол, полученных путем выдерживания образцов стекла при температурах зоны опалесценции и соответственно выше этой зоны.

На основании высказанных взглядов можно ожидать, что связь между степенью опалесценции стекла и строением его пористого продукта выщелачивания должна обнаруживаться для стекол, интенсивность рассеяния которыми меняется от длительности прогревания при постоянной температуре (в зоне опалесценции). Экспериментальная проверка этого предположения явилась целью настоящей работы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика исследования

В настоящей работе было проведено сравнительное изучение интенсивности светорассеяния исходными натриевоборосиликатными стеклами, прогретыми при двух постоянных температурах в течение различного времени и субмикроскопического строения пористых стекол, полученных из исходных путем выщелачивания; последнее изучалось методом рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами. Для исследования было выбрано натриевоборосиликатное стекло, содержащее 70 мол. % SiO_2, 23 мол. % B_2O_3 и 7 мол. % Na_2O как наиболее типичное из способных опалесцировать и выщелачиваться стекол. Для изучения рассеивающей способности образцы стекла были приготовлены в виде отполированных со всех сторон прямоугольных параллелепипедов размером $9 \times 12 \times 40$ мм. Эти образцы, а также кусочки стекла, предназначенные для рентгенографического исследования, помещались в муфельную печь и выдерживались в ней в течение различного времени при двух фиксированных температурах (табл. 1).

Постоянство температур поддерживалось терморегулятором. После выдерживания при указанных температурах образцы стекол закалялись в воздухе. Внешний вид образцов, полученных в результате выдерживания при разных температурах, резко отличался между собой. Образцы, закаленные от 600°, остались прозрачными, и лишь образец, выдержанный при этой температуре в течение 8 час., дал едва уловимое глазом рассеяние света. Все образцы, закаленные от 650°, сильно опалесцировали, причем степень опалесценции значительно возрастала с увеличением продолжительности прогревания.

Таблица 1

№ образца	Температура прогревания в °С	Продолжительность прогревания в час.
1	Негретое стекло	
2	600	1
3	600	2
4	600	4
5	600	8
6	650	1
7	650	2
8	650	3
9	650	4
10	650	5
11	650	6
12	650	8

Такой результат вызвал необходимость измерять рассеивающую способность стекол, закаленных от разных температур, двумя различными способами. Интенсивность светорассеивания в стеклах, подвергшихся термической обработке при 600°, измерялась по методу, аналогичному описанному ранее [1] *. Коэффициент рассеяния стекол, закаленных от 650°, нельзя было измерять таким же способом вследствие наличия многократного рассеяния [1, 4]. Поэтому рассеивающая способность этих стекол характеризовалась их коэффициентом пропускания τ (т. е. отношением светового потока, прошедшего сквозь образец, к световому потоку, упавшему на него). Правильность этого вытекает из результатов Гуревича [5], показавшего непосредственными измерениями, что поглощение видимого света в натриевоборосиликатных стеклах пренебрежимо мало по сравнению с его рассеянием.

Измерение коэффициентов пропускания производилось на фотоэлектрическом спектрофотометре СФ-4. В качестве источника света использовалась лампа накаливания. Для выбора длины волны, на которой удобнее всего производить сравнение рассеяния стекол (такой, чтобы свет заметно ослаблялся во всех исследованных образцах), предварительно были получены кривые зависимости коэффициента пропускания от длины волны для всех образцов, закаленных от 650°. Эти кривые представлены на фиг. 1 и из них видно, что удобнее всего сопоставлять коэффициенты пропускания для длины волны в 650 mμ.

Стекла, предназначенные для рентгенографического исследования, размельчались в порошок с размерами зерен от 0,12 до 0,16 мм и подвергались воздействию 3N раствора HCl в течение 24 час. при постоянной температуре 50°. Выщелоченные образцы промывались проточной дестиллированной водой от остатков кислоты, высушивались и подвергались дополнительной обработке в 0,5 N растворе KOH в течение 2 час. при комнатной температуре. После вторичного промывания и высушивания были получены зерна пористого стекла с чистыми каналами, свободными от присутствия высокодисперсной кремнекислоты. Такая обработка позволяла получить образцы пористого стекла, которые хорошо рассеивали рентгеновские лучи под малыми углами. Общность строения кремнеземистого каркаса исходного стекла и полученного таким образом пористого продукта его выщелачивания была доказана в предыдущих сообщениях [2, 3]. Там же были описаны взгляды авторов на характер процессов, про-

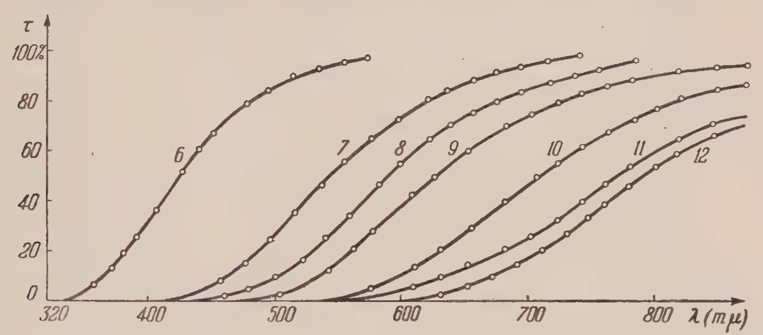
* Авторы выражают благодарность А. И. Калядину, измерявшему по их просьбе коэффициент рассеяния в стеклах, закаленных от 600°.

текающих при взаимодействии натриевоборосиликатных стекол с кислотами и щелочами.

Рентгеносъемка под малыми углами производилась в вакуумных камерах с расстоянием между образцом и пленкой, равным 200 мм, при использовании монохроматизированного путем отражения от кальцита излучения CuK_α ($\lambda = 1{,}5418$ Å). Режим трубки был 10 mA и 50 kV. Рентгенограммы микрофотометрировались на саморегистрирующем микрофотометре МФ-4.

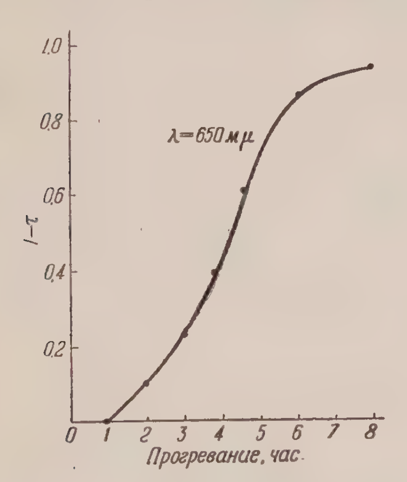
Опытные данные

Анализ полученных нами кривых зависимости коэффициента пропускания τ от длины волны (фиг. 1) подтверждает результат, на который впервые указал Левин, а затем более подробно изучил Гуревич [5]: в на-

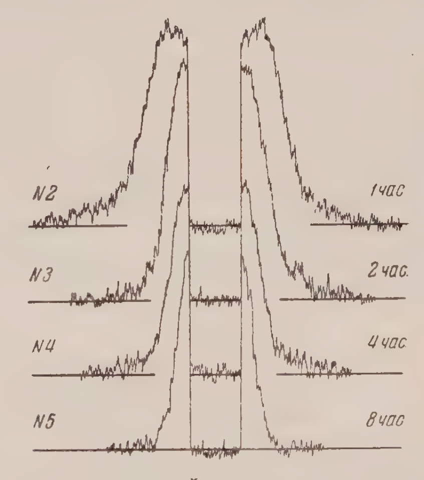


Фиг. 1. Зависимость коэффициента пропускания от длины волны для стекол, закаленных от 650° (образцы № 6—12, табл. 1)

триевоборосиликатных стеклах зависимость интенсивности рассеяния от длины волны пропорциональна λ^{-n}, где $n > 4$; по данным Гуревича $n \approx 8$. Последнее хорошо совпадает с нашими данными, за исключением неболь-



Фиг. 2. Зависимость рассеивающей способности стекол от продолжительности их прогревания при 650°

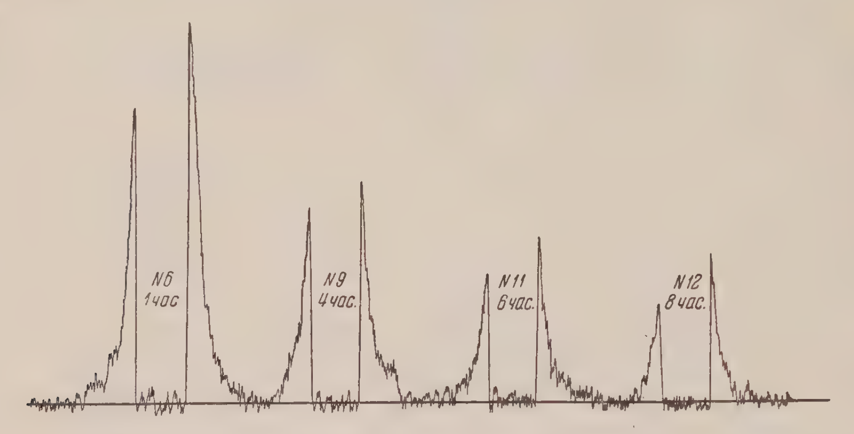


Фиг. 3. Микрофотометрические кривые некоторых образцов пористых стекол, полученных из исходных стекол, закаленных от 600° (слева номер образца, справа — продолжительность прогревания в часах)

шого спектрального интервала со стороны коротких длин волн, где значения n имеют порядок 6. Однако этот интервал мал; в остальной же части видимого спектра этот показатель и по нашим измерениям равен восьми.

В шестом столбце табл. 2 приведены результаты измерения интенсивности рассеяния видимого света стеклами, закаленными от 600°, относи-

тельно интенсивности светорассеяния негретым стеклом № 1, интенсивность рассеяния которого в 16 раз превышала интенсивность молекулярного рассеяния эфира ($I/I_{эфира} = 16$). На фиг. 2 дана зависимость величины 1—τ, характеризующей светорассеяние, от продолжительности прогревания образцов при 650°. Эти данные подтверждают закономерности изменения рассеяния в зоне опалесценции, полученные ранее [4]. Из фиг. 2 видно, что по мере прогревания при постоянной температуре (в зоне опалесценции) интенсивность светорассеяния возрастает. Скорость возрастания интенсивности тем больше, чем выше температура прогревания.



Фиг. 4. Микрофотометрические кривые некоторых образцов пористых стекол, полученных из исходных стекол, закаленных от 650°

В предыдущем сообщении [3] мы объясняли возрастание интенсивности светорассеяния с увеличением температуры в зоне опалесценции ростом областей неоднородности — областей диспергированной в кремнеземистом скелете компоненты, в состав которой входят борный ангидрид и силикаты натрия. Такое же объяснение можно дать и возрастанию интенсивности светорассеяния с увеличением продолжительности прогревания. В этом случае после выщелачивания исходных стекол должны получаться пористые стекла с возрастающими размерами пор [2, 3]; измеряя последние, можно получить сведения о размерах областей неоднородности в исходных невыщелоченных стеклах. Такое измерение было произведено нами при помощи метода рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами.

На фиг. 3 приведены микрофотометрические кривые образцов пористых стекол, полученных из исходных, закаленных от 600° (образцы № 2—5, табл. 1). Из фиг. 3 видно, что интерференционный максимум, отчетливо

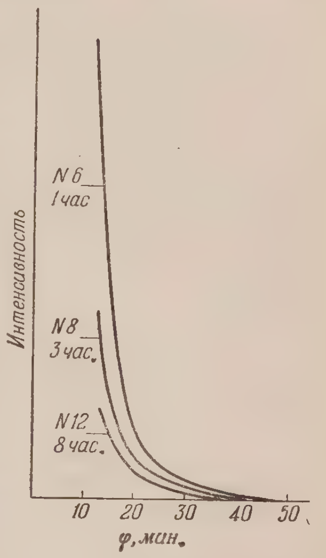
Таблица 2

№ образца	Температура прогревания в °C	Продолжительность прогревания в час.	Радиус пор в Å		Относительная интенсивность рассеяния
			R_m	R_1	
1	Исходное стекло		134	52	1*
2	600	1	129	83	1,4
3	600	2	188	120	3,3
4	600	4		140	3,6
5	600	8		172	9,0
6	650	1		250	

* Интенсивность рассеяния этого образца по сравнению с интенсивностью молекулярного рассеяния эфира $I / I_{эфира} = 16$.

наблюдающийся на кривой образца № 2, по мере увеличения продолжительности прогревания сдвигается к меньшим углам рассеяния, пока не исчезает за ловушкой первичного пучка.

Кривые с максимумами позволили определить радиусы чаще всего встречающихся пор по положению интерференционного максимума ($R = 0{,}32 \frac{\lambda}{\varphi_m}$), а радиусы наименьших пор — по наклону касательной, проведенной к кривой ($\lg I$, φ^2) в области наибольших углов рассеяния; к остальным кривым был применен только метод касательных [2]. Следует отметить, что коллимационная поправка, исправляющая положение интерференционного максимума в связи с конечной величиной площади поперечного сечения первичного пучка, не вносилась, и поэтому все размеры пор, определенные по положению максимума, следует считать завышенными на 10—20%. В табл. 2 приведены результаты расчета обоими методами; через R_m обозначен радиус, вычисленный по угловому положению φ_m интерференционного максимума, через R_1— наименьший радиус, определенный по «хвосту» кривой. Обсуждение полученных результатов будет проведено ниже.



Фиг. 5. Кривые интенсивности рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами пористых стекол, полученными из исходных стекол № 6, 8 и 12

Рентгеносъемка пористых стекол, полученных из закаленных от 650° исходных стекол, производилась при одной и той же экспозиции, равной 10 мин. Как микрофотометрические кривые (фиг. 4), так и кривые интенсивности (фиг. 5) показывают, что общая интенсивность рассеяния под малыми углами уменьшается с увеличением продолжительности прогревания. Числа около кривых обозначают продолжительность прогревания исходного стекла; остальные образцы дали промежуточные кривые.

Для того чтобы сравнить форму кривых интенсивности путем соответствующего подбора экспозиций, были получены кривые интенсивности с одинаковым значением наибольшей интенсивности (т. е. при минимальных углах рассеяния). В пределах погрешности определения очень слабых интенсивностей кривые всех образцов, закаленных от 650°, совпали между собой. Рассчитанный методом касательных радиус пор приведен в последней строке пятого столбца табл. 2.

Обсуждение результатов опытов

Микрофотометрические кривые фиг. 3 показывают, что с увеличением продолжительности прогревания исходных стекол, закаленных от 600°, положение интерференционного максимума сдвигается к меньшим углам, пока, наконец, максимум не оказывается прикрытым ловушкой первичного пучка рентгеновских лучей. Из этого факта можно сделать чисто качественный вывод о росте по мере прогревания исходных стекол радиуса наиболее часто встречающихся пор выщелочных образцов. Расчеты радиусов пор (табл. 2) подтверждают этот вывод. Так как при этом происходит рост интенсивности светорассеяния исходными стеклами (шестой столбец табл. 2), то отсюда легко придти к сделанному в предыдущих сообщениях заключению, что причиной возрастания интенсивности светорассеяния является рост, по мере увеличения продолжительности прогрева-

ния стекол при 600°, существующих в них областей химической неоднородности.

Увеличение рассеивающей способности стекол с увеличением продолжительности прогревания, как это очевидно из рассмотрения фиг. 2, еще в большей мере свойственно образцам, закаленным от 650°. Основываясь на предыдущих результатах, следует и для этих образцов ожидать значительного возрастания размеров областей неоднородности. Однако, как указывалось выше, судя по рентгенограммам соответствующих пористых стекол, размеры областей неоднородности для всех таких образцов получились в пределах ошибки эксперимента одинаковыми.

Такое противоречие является только кажущимся и его легко объяснить, если обратить внимание на одну закономерность, вытекающую из фиг. 4 и 5; из них видно, что интенсивность рассеяния рентгеновских лучей [в области углов рассеяния, ограниченных условиями эксперимента минимальным углом ($\varphi_{min} = 10'$)] систематически уменьшается с увеличением продолжительности прогревания исходных стекол. Эта закономерность прямо противоположна той, которая наблюдается для пористых образцов, полученных из закаленных от 600° исходных стекол: такие пористые стекла рассеивали рентгеновские лучи тем интенсивнее, чем дольше выдерживалось исходное стекло при этой температуре. Поэтому разумнее всего предположить, что уменьшение интенсивности, наблюдаемое для образцов № 6—12 (фиг. 5), объясняется уменьшением числа областей неоднородности (в данном случае пор), имеющих относительно малые размеры (радиус которых меньше примерно 500 Å), так как интенсивность рассеяния под малыми углами пропорциональна числу рассеивающих областей неоднородности. В процессе прогревания происходит увеличение размеров и числа более крупных областей неоднородности (более 500 Å) за счет более мелких, и после выщелачивания образец имеет в основном крупные поры, рассеяние которыми, вследствие недостаточной разрешающей способности имевшейся в нашем распоряжении аппаратуры, попадает в область, прикрытую ловушкой первичного пучка.

Таким образом, наблюдаемое уменьшение интенсивности рассеяния рентгеновских лучей (фиг. 4) не противоречит ранее высказанным взглядам авторов [2, 3], согласно которым увеличение интенсивности светорассеяния объясняется ростом областей неоднородности, который, в свою очередь, обусловливает образование более крупнопористых стекол. Ближайшей задачей исследования способных опалесцировать натриевоборосиликатных стекол является такое усовершенствование методики рентгеносъемки под малыми углами, которое позволило бы найти верхнюю границу размеров областей неоднородности, лежащую, повидимому, близко к длине волны видимого света. Решение этого вопроса представляет принципиальный интерес не только для уточнения структуры натриевоборосиликатных стекол, но и для теории рассеяния мутными средами.

ВЫВОДЫ

1. Интенсивность светорассеяния натриевоборосиликатными стеклами возрастает с увеличением продолжительности их прогревания при постоянной температуре в зоне опалесценции.

2. С прогреванием исходных стекол при постоянной температуре в зоне опалесценции растут размеры пор пористых стекол, полученных путем выщелачивания исходных.

3. Увеличение интенсивности светорассеяния с продолжительностью прогревания при постоянной температуре в зоне опалесценции объясняется ростом областей химической неоднородности, существующих в натриевоборосиликатных стеклах, что подтверждает их субмикронеоднородное строение.

Институт химии силикатов
Академии наук СССР

Поступило
4.VII.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. И. Левин, С. П. Жданов и Е. А. Порай-Кошиц, Изв. АН СССР, ОХН 1955, 21.
2. С. П. Жданов, Е. А. Порай-Кошиц и Д. И. Левин, Изв. АН СССР, ОХН 1955, 197.
3. Е. А. Порай-Кошиц, С. П. Жданов и Д. И. Левин, Изв. АН СССР, ОХН 1955, 395.
4. Д. И. Левин, Диссертация, Л., 1951
5. М. М. Гуревич, ЖТФ 23, № 6, 986 (1953).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 3

С. З. МАКАРОВ и Т. А. ДОБРЫНИНА

ИЗУЧЕНИЕ СИСТЕМ С КОНЦЕНТРИРОВАННОЙ ПЕРЕКИСЬЮ ВОДОРОДА

СООБЩЕНИЕ 11. ТЕРМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ТВЕРДЫХ ФАЗ СИСТЕМЫ $LiOH—H_2O_2—H_2O$

Соединения перекиси лития с перекисью водорода и водой мало изучены. Первое соединение типа $Li_2O_2 \cdot H_2O_2 \cdot 3H_2O$ было получено Форкраном [1] при действии перекиси водорода на водно-спиртовые растворы гидроокиси лития. По данным Форкрана, распад $Li_2O_2 \cdot H_2O_2 \cdot 3H_2O$ в вакууме над P_2O_5 на холоду в течение 35 суток протекает с одновременной потерей воды и перекиси водорода, в результате чего образуется безводная перекись лития. Пьеррону [2] не удалось подтвердить результаты Форкрана. Обезвоживая в вакууме над P_2O_5 соединение $Li_2O_2 \cdot H_2O_2 \cdot 3H_2O$, Пьеррон получил препарат состава $Li_2O_2 \cdot 0{,}18H_2O_2 \cdot 3{,}09H_2O$. Агуцци [3] показал, что $Li_2O_2 \cdot H_2O_2 \cdot 3H_2O$ в вакууме над P_2O_5 при температуре паров кипящего эфира в течение 6 час. полностью теряет воду и 0,4 моля перекиси водорода, в связи с чем был сделан вывод, что в гидратах пергидратов вода связана менее прочно, чем перекись водорода. Результаты, полученные Форкраном [1], Агуцци объясняет продолжительностью сушки $Li_2O_2 \cdot H_2O_2 \cdot 3H_2O$. Коэн [4], действуя 30%-ной H_2O_2 на суспензию этилата лития в абсолютном этиловом спирте, получил соединение, которое характеризует как моногидрат гидроперекиси лития, $LiOOH \cdot H_2O$. Проведенное Коэном рентгеноструктурное исследование препарата $LiOOH \cdot H_2O$, а также препаратов, полученных по методу Форкрана [1] и Пьеррона [2], показало их идентичность. Поэтому Коэн отрицает существование не только $Li_2O_2 \cdot H_2O_2 \cdot 3H_2O$, но и вообще соединений перекиси лития пергидратного типа. По утверждению Коэна, гидроперекись лития устойчива только в равновесии с маточным раствором, но неустойчива после высушивания; ее можно сохранять при охлаждении в закрытых сосудах в течение непродолжительного времени. Вакуум-сушкой моногидрата гидроперекиси лития над P_2O_5 при остаточном давлении в 20 мм рт. ст. Коэн получил в течение 18 дней препарат, содержащий 99% Li_2O_2.

Вопреки Коэну, Фейер [5] отмечает, что фаза $Li_2O_2 \cdot H_2O_2$ или $LiOOH$, т. е. безводная гидроперекись лития, дает отчетливо выраженную дебайеграмму. Коэн [4] относит соединение $LiOOH \cdot H_2O$ к ромбической сингонии и приводит для него следующие значения параметров кристаллической решетки: $a = 7{,}92$ Å; $b = 9{,}52$ Å; $c = 3{,}20$ Å. Плотность $LiOOH \cdot H_2O$ по Коэну: $d_{\text{расч}} = 1{,}60$; $d^{25}_{\text{эксп}} = 1{,}69$. Показатели преломления для кристалла $LiOOH \cdot H_2O$, определенные иммерсионным методом, $\alpha = 1{,}458$ и $\gamma = 1{,}526$.

Проведенное нами изучение изотерм растворимости системы $LiOH — H_2O_2 — H_2O$ [6] показало существование пергидратов перекиси лития состава: $Li_2O_2 \cdot H_2O_2 \cdot 3H_2O$, $Li_2O_2 \cdot H_2O_2 \cdot 2H_2O$ ($LiOOH \cdot H_2O$ по Коэну) и $Li_2O_2 \cdot 2H_2O_2$. Соединения $Li_2O_2 \cdot H_2O_2 \cdot 3H_2O$, $Li_2O_2 \cdot H_2O_2 \cdot 2H_2O$ и $Li_2O_2 \cdot 2H_2O_2$ были выделены и изучены методом термического анализа.

Данные кривых нагревания для препаратов $Li_2O_2 \cdot H_2O_2 \cdot 3H_2O$ и $Li_2O_2 \cdot H_2O_2 \cdot 2H_2O$ совпадают, но кривые изотерм растворимости в системе

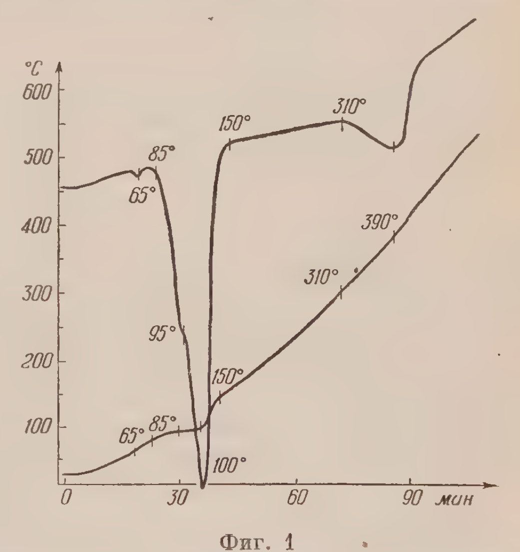
$LiOH - H_2O_2 - H_2O$ отчетливо показали существование двух самостоятельных гидратов монопергидрата перекиси лития $Li_2O_2 \cdot H_2O_2 \cdot 3H_2O$ и $Li_2O_2 \cdot H_2O_2 \cdot 2H_2O$ [6]. Можно предполагать, что фаза $Li_2O_2 \cdot H_2O_2 \cdot 3H_2O$ обладает высокой упругостью пара и существует только в равновесии с маточным раствором. Индивидуальность полученных нами соединений $Li_2O_2 \cdot H_2O_2 \cdot 2H_2O$ и $Li_2O_2 \cdot 2H_2O_2$ была подтверждена рентгеновским качественным фазовым анализом, проведенным Г. А. Гольдер.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Термический распад пергидратов перекиси лития исследовался методом дифференциальных кривых нагревания на фоторегистрирующем пирометре Курнакова. Исследуемые образцы помещались в пробирки или сосуды Степанова из пирекса. Отводная трубка сосудов Степанова присоединялась через поглотитель с серной кислотой к измерительной бюретке, что позволяло количественно определять объем выделяющегося газа при термическом распаде пергидратов перекиси лития. Нагревание образцов производилось со скоростью 4—6° в 1 мин. При снятии кривых нагревания на пирометре применялись навески пергидратов перекиси лития от 0,2 до 0,5 г.

При изучении термического распада пергидратов перекиси лития в сосудах Степанова полученные кривые выделения газа в зависимости от времени совмещались с соответствующими кривыми нагревания, что позволяло определить, какому эффекту термического превращения соответствует выделение кислорода.

Термический анализ $Li_2O_2 \cdot H_2O_2 \cdot 2H_2O$. На фиг. 1 приведена кривая нагревания $Li_2O_2 \cdot H_2O_2 \cdot 2H_2O$, записанная в открытой пирексовой пробирке. Термический распад $Li_2O_2 \cdot H_2O_2 \cdot 2H_2O$ в этих условиях характеризуется двумя главными отчетливыми эндотермическими эффектами, начинающимися при 85 и 310°, и небольшим—при 65°. На дифференциальной кривой нагревания при 95° наблюдается небольшой перегиб. Для расшифровки полученных термических эффектов образцы $Li_2O_2 \cdot H_2O_2 \cdot 2H_2O$ нагревались в печи до требуемой температуры, после чего анализировались на содержание лития и активного кислорода. Содержание лития определялось по щелочности (титрованием 0,1 N H_2SO_4), активный кислород титрованием 0,1 N $KMnO_4$ в кислой среде. Полученные данные для



Фиг. 1

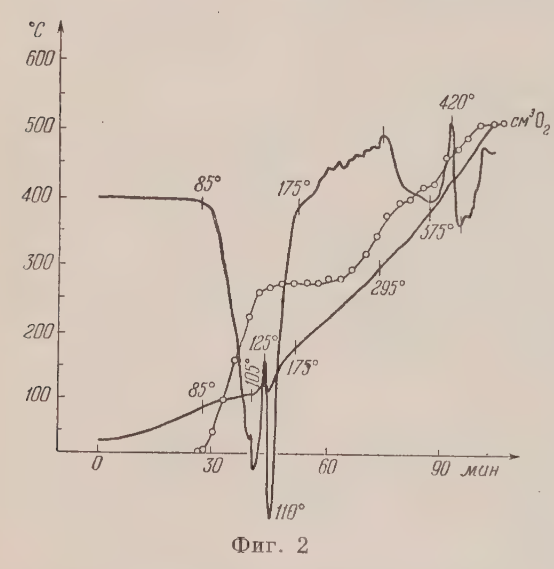
Таблица 1

Изменение состава $Li_2O_2 \cdot H_2O_2 \cdot 2H_2O$ при нагревании в открытом сосуде

Температура в °C	Состав полученных препаратов в %						
	$^1/_2O_2$	Li	Li_2O_2	H_2O_2	H_2O	LiOH	$Li_2O_2 : H_2O_2 : H_2O$
—	26,08	11,68	38,60	26,83	34,57	—	1 : 0,94 : 2,29
100	26,08	11,39	37,63	27,55	34,82	—	1 : 0,99 : 2,36
170	29,59	26,58	84,83	—	11,96	3,21	1 : 0 : 0,36
310	29,69	27,72	85,12	—	8,05	6,83	1 : 0 : 0,24
320	28,38	28,07	81,37	—	6,69	11,94	1 : 0 : 0,21

$Li_2O_2 \cdot H_2O_2 \cdot 2H_2O$ при термическом распаде в открытом сосуде приведены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, в интервале температур 100—170° препарат $Li_2O_2 \cdot H_2O_2 \cdot 2H_2O$ полностью теряет перекись водорода и почти всю содержащуюся в нем воду и превращается в 85%-ную перекись лития. До 310° перекись лития устойчива. Нагревание до 320° приводит к частичной потере препаратом активного кислорода. Таким образом, эндотермический эффект на кривой нагревания $Li_2O_2 \cdot H_2O_2 \cdot 2H_2O$ в интервале температур 85—100° соответствует выделению перекиси водорода и воды. Перегиб на дифференциальной кривой при 95° соответствует наложению экзотермического эффекта распада перекиси водорода на эндотермический эффект дегидратации. Эндотермический эффект при 65° отвечает удалению маточного раствора из препарата $Li_2O_2 \cdot H_2O_2 \cdot 2H_2O$. Ранее было показано, что Li_2O_2 распадается при температуре 318—320° [7] и второй эндотермический эффект на кривой нагревания $Li_2O_2 \cdot H_2O_2 \cdot$ $\cdot 2H_2O$ при 310° соответствует разложению образовавшейся из него перекиси лития.



Фиг. 2

Для выяснения характера выделения кислорода из $Li_2O_2 \cdot H_2O_2 \cdot 2H_2O$ кривая нагревания была записана в герметизированном сосуде Степанова. Полученные кривые нагревания и кривая выделения кислорода приведены на фиг. 2. В табл. 2 указаны данные, на основании которых построена кривая выделения газа.

Таблица 2

Данные выделения кислорода при термическом распаде $Li_2O_2 \cdot H_2O_2 \cdot 2H_2O$

Продолжительность опыта в мин.	Количество O_2 в см³	Продолжительность опыта в мин.	Количество O_2 в см³	Продолжительность опыта в мин.	Количество O_2 в см³	Продолжительность опыта в мин.	Количество O_2 в см³
26	0,17	45	27,46	66	30,74	87	46,97
27	0,51	48	28,32	69	33,50	90	49,56
30	3,45	51	28,32	72	36,26	93	51,11
33	8,81	54	28,32	75	39,72	96	52,84
36	15,37	57	28,32	78	41,79	99	55,08
39	22,45	60	29,18	81	42,48	102	55,43
42	26,47	63	29,36	84	44,21	103	55,43

Как показывает кривая выделения кислорода на фиг. 2, эндотермическому эффекту, начинающемуся при 85°, соответствует интенсивное выделение кислорода из перекиси водорода, которое заканчивается к 110°. В табл. 3 приведены данные по расшифровке кривой нагревания $Li_2O_2 \cdot$ $\cdot H_2O_2 \cdot 2H_2O$, записанной в закрытом сосуде.

Препарат $Li_2O_2 \cdot H_2O_2 \cdot 2H_2O$ при нагревании в сосуде Степанова до 110° теряет 0,60 моля H_2O_2. Нагревание до 150° приводит к полной потере препаратом перекиси водорода, около одного моля воды и частичному раз-

Таблица 3

Данные расшифровки кривой нагревания $Li_2O_2 \cdot H_2O_2 \cdot 2H_2O$, записанной в сосуде Степанова

Температура в °С	Состав полученных препаратов в %						$Li_2O_2 : H_2O_2 : H_2O$
	$^1/_2$ O_2	Li	Li_2O_2	H_2O_2	H_2O	LiOH	
—	28,73	12,10	39,98	31,44	28,58	—	1 : 1,06 : 1,82
110	22,69	13,52	44,66	15,14	40,20	—	1 : 0,46 : 2,29
150	18,79	20,60	53,37	—	31,26	14,87	1 : 0 : 1,27
175	21,09	21,31	0,46	—	29,09	10,45	1 : 0 : 1,23
320	8,50	29,02	24,37	—	0,94	74,69	1 : 0 : 0,09

ложению образующейся из $Li_2O_2 \cdot H_2O_2 \cdot 2H_2O$ перекиси лития. При нагревании до 175° концентрация перекиси лития в препарате становится максимальной, после чего начинается распад Li_2O_2, вызванный парами воды, находящимися в сосуде (см. кривую выделения кислорода, фиг. 2, начиная с 175°).

Препарат $Li_2O_2 \cdot H_2O_2 \cdot 2H_2O$, нагретый до 320°, содержал 24,37% Li_2O_2, 74,69% LiOH и 0,94% H_2O. Выделение газа с 318° (фиг. 2) и начинающийся при этой температуре эндотермический эффект соответствуют разложению оставшейся в препарате перекиси лития, находящейся в смеси с гидратом окиси лития. Следующий эндотермический эффект, начинающийся при 420°, соответствует сплавлению образовавшегося гидрата окиси лития со стеклом сосуда.

Кривая нагревания $Li_2O_2 \cdot H_2O_2 \cdot 2H_2O$, записанная в закрытом сосуде Степанова, несколько отличается от кривой нагревания, записанной в открытой пробирке из пирекса. Это объясняется разложением $Li_2O_2 \cdot H_2O_2 \cdot 2H_2O$ при нагревании в закрытом сосуде и действием паров воды препарата на получающуюся из него перекись лития.

Термический анализ $Li_2O_2 \cdot 2H_2O_2$. Препарат $Li_2O_2 \cdot 2H_2O_2$, содержащий 35,04% активного кислорода и 6,78% лития, предварительно промывался эфиром для удаления содержащегося в нем маточного раствора. На фиг. 3 представлена кривая нагревания $Li_2O_2 \cdot 2H_2O_2$, записанная в пробирке из пирекса. После небольшого эндотермического эффекта при 40°, связанного с удалением остатков эфира, немедленно следует большой экзотермический эффект. Температура образца повышается до 95—100° вследствие выделения тепла при разложении перекиси водорода и превращения $Li_2O_2 \cdot 2H_2O_2$ в гидрат монопергидрата перекиси лития. Дальнейшее нагревание препарата даст дифференциальную кривую, аналогичную кривой нагревания $Li_2O_2 \cdot H_2O_2 \cdot 2H_2O$. Следует отметить, что препараты $Li_2O_2 \cdot 2H_2O_2$ неустойчивы в обычных условиях и при комнатной температуре сохраняются не более 15—20 мин., в течение которых идет их постепенное раз-

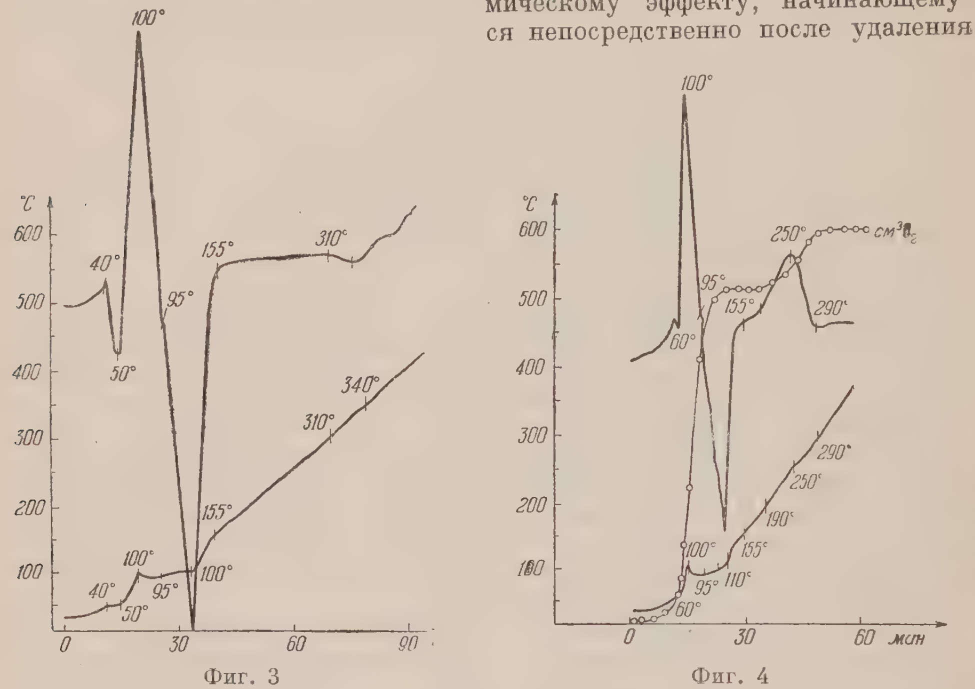
Таблица 4

Данные выделения кислорода при термическом распаде $Li_2O_2 \cdot 2H_2O_2$

Продолж. опыта в мин.	Количество $^1/_2$ O_2 в см³	Продолж. опыта в мин.	Количество $^1/_2$ O_2 в см³	Продолж. опыта в мин.	Количество $^1/_2$ O_2 в см³	Продолж. опыта в мин.	Количество $^1/_2$ O_2 в см³
1	0,17	14	13,05	30	55,16	48	64,38
3	0,35	15	26,97	33	55,16	51	65,07
6	0,87	18	43,50	36	56,38	54	65,07
9	1,91	21	53,42	39	57,59	57	65,07
12	4,52	24	55,16	42	60,03	60	65,07
13	7,31	27	55,16	45	62,71		

ложение, заканчивающееся сильным разогреванием и полным разложением препарата до раствора гидроокиси лития.

Кривая выделения кислорода для кривой нагревания $Li_2O_2 \cdot 2H_2O_2$, записанной в сосуде Степанова (фиг. 4 и табл. 4), показала, что экзотермическому эффекту, начинающемуся непосредственно после удаления промывкой жидкости из препарата при температуре 50—60°, соответствует интенсивное выделение газа, продолжающееся до температуры 110°. При записи кривой нагревания $Li_2O_2 \cdot 2H_2O_2$ в сосуде Степанова (фиг. 4) за распадом перекиси водорода и дегидратацией, начиная со 190°, под влиянием паров воды следует распад перекиси лития.



Фиг. 3 Фиг. 4

ВЫВОДЫ

1. Изучение термического распада $Li_2O_2 \cdot H_2O_2 \cdot 2H_2O$ и $Li_2O_2 \cdot 2H_2O_2$ показало, что эти соединения при нагревании до 150—170° переходят в Li_2O_2, теряя одновременно H_2O_2 и H_2O.

2. Одновременная потеря препаратом $Li_2O_2 \cdot H_2O_2 \cdot 2H_2O$ H_2O_2 и H_2O и превращение его при нагревании в Li_2O_2 дают основание приписывать этому соединению пергидратное строение, т. е. $Li_2O_2 \cdot H_2O_2 \cdot 2H_2O$, а не гидроперекисное $LiOOH \cdot H_2O$.

3. Впервые было выделено соединение $Li_2O_2 \cdot 2H_2O_2$ и подтверждена его индивидуальность термическим методом.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР

Поступило
22.VIII.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. R. de Forcrand, C. r. 130, 1465 (1900).
2. P. Pierron, Bull. Soc. chim. 6, 235 (1939).
3. A. Aguzzi, Gazz. chim. ital. 68, 816 (1938).
4. A. J. Cohen, J. Am. Chem. Soc. 74, 3763 (1952).
5. F. Feher, Ang. Chem. 51, 497 (1938).
6. С. З. Макаров и Т. А. Добрынина, Изв. АН СССР, ОХН 1955, 410
7. Т. В. Роде, Т. А. Добрынина и Г. А. Гольдер, Изв. АН СССР, ОХН, 1955, 611.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 3

Т. В. РОДЕ и Г. А. ГОЛЬДЕР

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ СИСТЕМЫ НАДПЕРЕКИСЬ НАТРИЯ — ОКИСЬ НАТРИЯ

Перекись натрия (Na_2O_2) была впервые получена в 1810 г. [1, 2] нагреванием металлического натрия в атмосфере кислорода; состав ее был определен в 1839 г. [3] и затем подтвержден в 1862 г. [4]. По одним данным [5—7] перекись натрия плавится ~460° без разложения, которое наступает только в жидком состоянии при дальнейшем нагревании, а по другим данным [8, 9] разлагается в твердом состоянии. Na_2O_2 жадно поглощает влагу и углекислый газ из воздуха, а при повышенных температурах реагирует с большинством металлов [5, 6], различными окислами [10—12] и силикатами [13].

Надперекись натрия (NaO_2) синтезирована впервые в 1936 г. Казарновским [14]. Начиная с 1948 г., Крейнберг и сотрудники выпустили ряд работ по синтезу, анализу и магнитным измерениям [15—17] NaO_2 и затем по реакциям взаимодействия NaO_2 и KO_2 с нитратами различных металлов в жидком аммиаке [18, 19].

Казарновский [14], Темплетон и Даубен [20] и Жданов и Звонкова [21] приписывают надперекиси натрия кубическую структуру типа NaCl.

Позднее Картер и Темплетон [22] методом рентгеносъемки монокристалла нашли, что при комнатной температуре NaO_2 имеет неупорядоченную структуру типа пирита с параметром, установленным Ждановым и Звонковой [21], равным 5,44 Å.

В 1953 г. одним из нас [23] методом дифференциального термического анализа было установлено у надперекиси натрия наличие двух низкотемпературных полиморфных модификаций с переходами при —80° и при —43°. Дифференциальные кривые охлаждения имели при этих температурах два обратимых экзотермических эффекта, объясняемые указанными переходами. Аналогичные эффекты обнаружены нами и у KO_2. В этом же году вышли три работы [22, 24, 25], подтверждающие другими методами наши данные о наличии у NaO_2 двух низкотемпературных модификаций, а именно: в статье Жданова [24] по обзору рентгеновских работ, проведенных в его лаборатории, сообщается, что методом низкотемпературной рентгеносъемки, описанным Гольдером [26], установлены два фазовых перехода у NaO_2 ~ —70° и —40° и приведены снимки рентгенограмм порошков, снятые в этих интервалах температур; Тодд [25] нашел на кривой зависимости теплоемкости от температуры два максимума при —77° и при —50°, объясняемые указанными переходами, а Картер и Темплетон [22] установили структуру этих низкотемпературных модификаций, а именно: NaO_2, существующая ниже —80°, имеет структуру марказита с параметрами a = 4,26 Å, b = 5,54 Å и c = 3,44 Å; NaO_2, существующая между —80° и —43°, имеет структуру пирита с параметром a = 5,46 Å и NaO_2, существующая выше —43°, имеет, как было упомянуто выше, неупорядоченную структуру пирита. При —80°, т. е. при температуре перехода, Нейдинг и Казарновский [27] нашли максимум па кривой зависимости магнитной восприимчивости от температуры.

Температуры переходов различными авторами даются между —70° [24] и —80° [23] и между —40° [24] и —50° [22, 25]. Энтропия NaO_2

[25] при 298,16° К равна 27,9 кал/моль·град. Теплоемкость NaO_2 при различных температурах измерена Веденеевым и Скуратовым [28] и Toддом [25].

Вопрос относительно существования соединения Na_2O_3 остается пока открытым. Жоанис [29] сообщает, что получил Na_2O_3 в смеси с перекисью натрия окислением раствора металлического натрия в жидком аммиаке, но Форкран [30] и Краус и Уайт [31] ставят эти данные Жоаниса под сомнение.

Райхштейн и Казарновский [32, 33] методом тензиметрического анализа показали, что при термическом разложении надперекиси калия промежуточного триоксида калия (K_2O_3) не образуется. В настоящем исследовании установлено, что при термическом разложении NaO_2 соединения состава Na_2O_3 тоже не образуется, однако это не дает основания полностью отрицать возможность его существования в других условиях. Для примера можно привести двуокись хрома [34], которая не образуется при термическом разложении хромового ангидрида в обычных условиях, но которую можно получить при повышенном давлении.

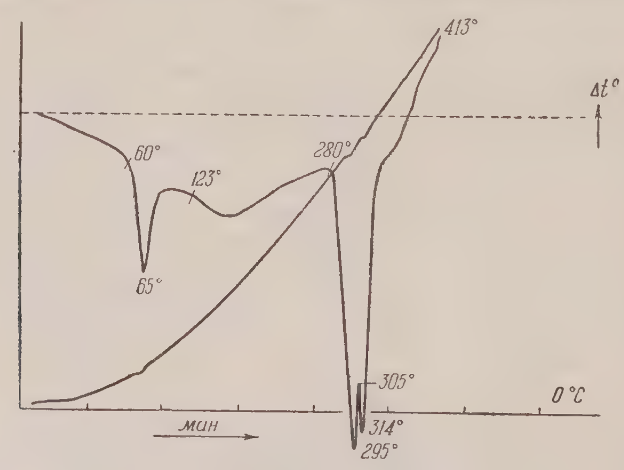
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нами проведено физико-химическое исследование (химический, термический, рентгеновский анализы, кривые состав — температура и политермы разложения) перекиси и надперекиси натрия и дана диаграмма состав — температура системы NaO_2 — Na_2O. Политермы разложения получались как путем непрерывного определения потери веса на термовесах, так и путем определения объема кислорода, выделявшегося в процессе нагревания при записи термограмм.

Подробное описание методики исследования приведено в предыдущих статьях [35, 36]. Все навески для исследования брались в камере, в которой воздух был очищен от влаги и CO_2 соответствующими поглотителями (P_2O_5, Na_2O_2 и KO_2). В процессе работы навески также были изолированы от влияния влаги и CO_2 воздуха

Исследование перекиси натрия

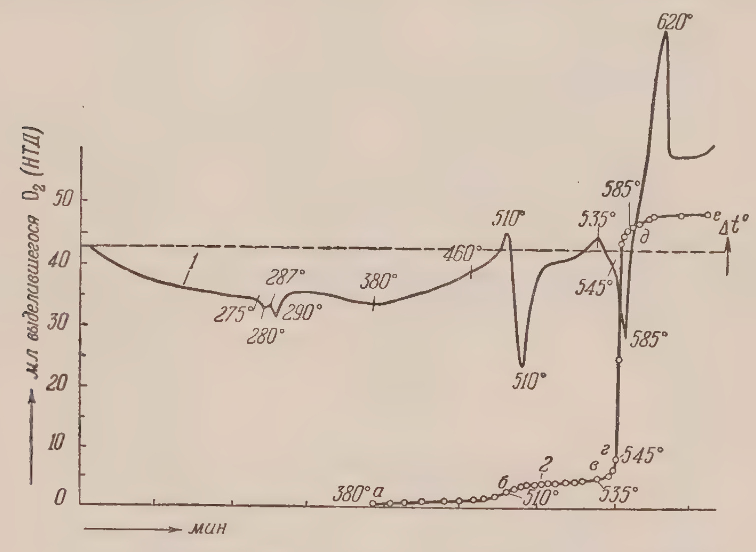
Исследованный нами препарат перекиси натрия имел состав: Na_2O_2— 97,52%; NaOH — 1,49% и Na_2CO_3 — 0,99%. Так как препарат перекиси натрия содержал 1,49% примеси гидроокиси, которая сама могла давать термические эффекты, то мы записали дифференциальную термограмму



Фиг. 1. Термограмма гидроокиси натрия

NaOH, приведенную на фиг. 1. На термограмме наблюдаются следующие эффекты: при 60—65° эффект плавления моногидрата гидроокиси натрия,

установленный визуально. Эффект этот не сопровождается изменением состава вещества, как показала кривая потери веса, в зависимости от температуры, определенная нами путем непрерывного взвешивания навески на термовесах в процессе нагревания. Начиная от 123°, на термограмме наблюдается растянутый эндотермический эффект с пологим максимумом, отвечающий непрерывному удалению воды из расплава. На кривой потери веса в зависимости от температуры, начиная от 124°, т. е. в области данного эффекта, наблюдается уменьшение веса вещества, подтверждающее, что эффект этот отвечает удалению из вещества воды. Далее, на термограмме наблюдаются два больших накладывающихся друг на друга эффекта в интервале температур 280—295° и 305—314°. Первый из них отвечает переходу α-модификации NaOH в β-модификацию, а второй плавлению β-модификации [37]. Данные Смозера и сотрудников [38] по термическому анализу гидроокиси натрия близки к полученным нами.



Фиг. 2. Термограмма (кривая *1*) и политерма разложения (кривая *2*) перекиси натрия

На фиг. 2 приведены дифференциальная термограмма перекиси натрия (кривая *1*) и полученная параллельно с нею (в итоге учета объема выделяющегося кислорода) политерма разложения (кривая *2*). На абсциссе для обеих кривых нанесено время в минутах, а на ординате для кривой *1* — разность температур между образцом и эталоном (окисью магния), а для кривой *2* — миллилитры кислорода, выделившегося за данный промежуток времени, приведенные к нормальным условиям (НТД).

На термограмме перекиси натрия (фиг. 2, кривая *1*) наблюдаются вначале два небольших эндотермических эффекта, начинающиеся при 275 и 287°. Эффекты эти аналогичны таковым на термограмме NaOH (фиг. 1) и отвечают полиморфному превращению и последующему плавлению данной примеси. Понижение температуры плавления гидроокиси обусловлено, повидимому, тем, что она присутствует здесь не в чистом виде, а лишь в качестве примеси к Na_2O_2. Далее на термограмме (фиг. 2) наблюдается эндотермический эффект при 510°, отвечающий плавлению перекиси. В литературе приводится или более низкая температура 460° [5, 6] или сообщается, что она не плавится, а разлагается [8, 9]. Политерма разложения (фиг. 2, кривая *2*) показывает, что вначале, примерно от 380 до 510° (участок *а*—*б*), идет незначительное разложение твердой перекиси с выделением кислорода (~0,02 атома на одну молекулу). При 510° Na_2O_2 плавится, как показывает эндотермический эффект на термограмме. Медленное разложение перекиси продолжается и в жидком состоянии,

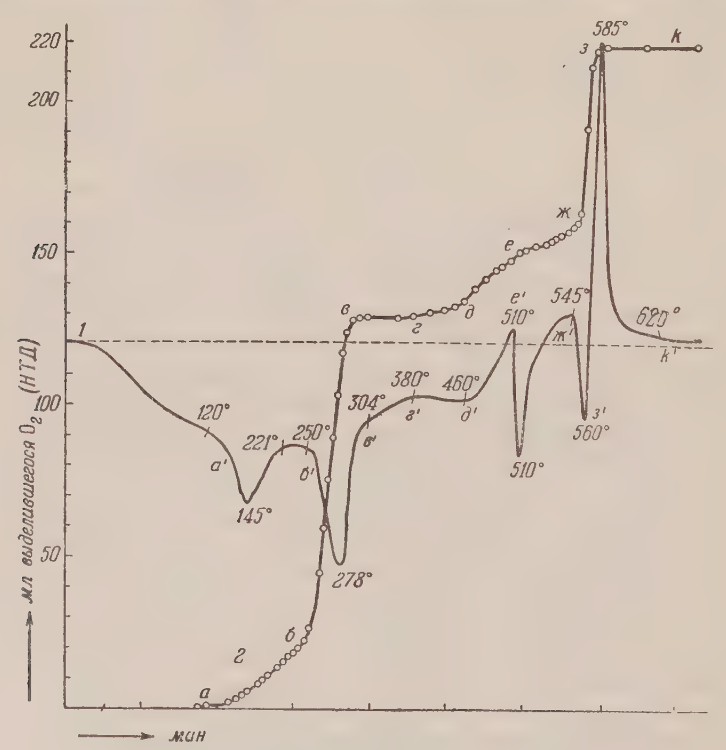
примерно до 535° (кривая *2*, участок *б—в*), затем скорость разложения увеличивается (участок *в—г*) и при 545° наблюдается бурное выделение всего активного кислорода с образованием твердой окиси натрия (участок *г—д*). Последнему процессу отвечает на термограмме (фиг. 2, кривая *1*) эндотермический эффект, начинающийся при 545°. Эффект этот переходит в экзотермический, природа которого, как нами установлено, обусловлена взаимодействием образовавшейся окиси со стеклом пирексового сосуда. Аналогичный процесс наблюдался нами при исследовании Li_2O_2 [35, 36]. Наличие аналогичного эффекта при записи термограммы в стаканчиках из нержавеющей стали показало, что образующаяся Na_2O, в отличие от Li_2O [35, 36], реагирует не только со стеклом, но и с нержавеющей сталью, и лишь применение стаканчиков из металлического никеля дало возможность избежать указанного взаимодействия и экзотермического эффекта на термограммах.

Исследование надперекиси натрия

Состав исследованных нами препаратов надперекиси натрия отвечал:

№	NaO_2 в %	Na_2O_2 в %	Сумма NaOH и Na_2CO_3 в %
1	76,50	21,95	1,55
2	85,62	12,88	1,50

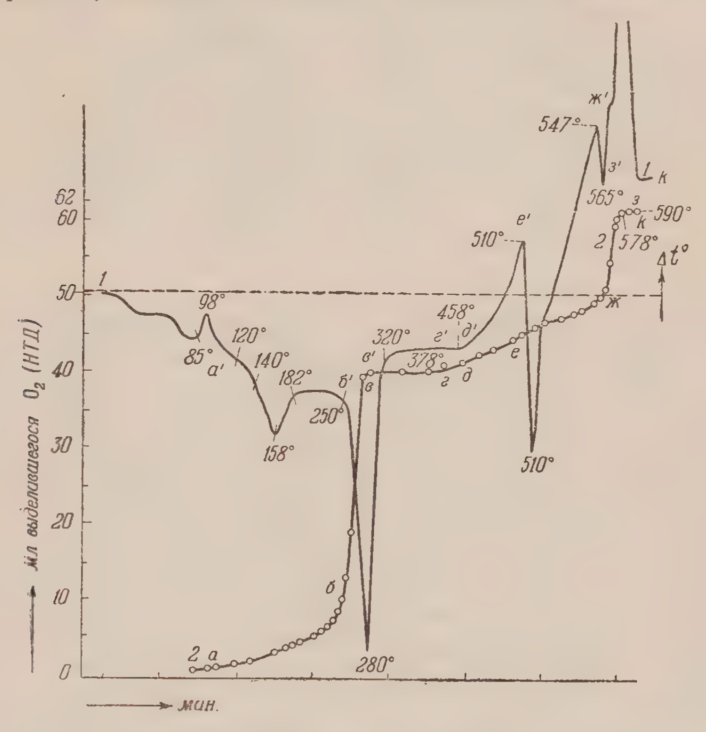
Так как перекись натрия является продуктом разложения надперекиси, то примесь ее не влияет на вид получаемых термограмм. На рентгенограммах обоих исходных препаратов наблюдались линии как NaO_2, так и



Фиг. 3. Термограмма (кривая *1*) и политерма разложения (кривая *2*) надперекиси натрия (препарат 1)

Na_2O_2. Расчеты составов приводимых далее промежуточных продуктов разложения (до состава Na_2O_2) пересчитаны и отнесены к чистой надперекиси натрия.

На фиг. 3 приведены термограмма и политерма разложения первого препарата (№ 1), а на фиг. 4 — второго (№ 2). На термограмме первого препарата (фиг. 3, кривая *1*) наблюдаются следующие эффекты: около 120° начинается довольно большой эндотермический эффект, отвечающий разложению NaO_2 с образованием непрерывного ряда твердых растворов до предельного состава, отвечающего валовой молекулярной формуле $Na_2O_{3,60}$; это следует из непрерывного хода политермы разложения надперекиси натрия до указанного состава на участке *а—б* (кривая *2*). Рентгено-



Фиг. 4. Термограмма (кривая *1*) и политерма разложения (кривая *2*) надперекиси натрия (препарат 2)

графические исследования препарата 2 до и после нагревания его в сосудике Степанова в течение 26 час. в парах кипящего ксилола при 138°, т. е. при температуре, отвечающей области существования данных твердых растворов, обнаружили небольшой сдвиг интерференционных линий (см. табл. 1), подтверждающий результаты политермического анализа.

Из табл. 1 видно, что наблюдается уменьшение параметров ячейки, которое соответствует твердым растворам «недостачи», что как раз и имеет место в данном случае.

Начиная от 250°, на термограмме (фиг. 3, кривая *1*) наблюдается второй, большой эндотермический эффект, сопровождаемый бурным выделением кислорода. Почти вертикальный участок *б—в* на политерме разложения (кривая *2*), наблюдаемый в области этого эффекта, свидетельствует о том, что он отвечает разложению образовавшегося предельного твердого раствора до Na_2O_2. Химические анализы препаратов надперекиси натрия, прогретых до 320°, т. е. выше рассматриваемого эффекта, подтверждают, что продуктом разложения является перекись натрия. При этом на рентгенограммах порошков исчезли линии надперекиси и остались только линии перекиси натрия. Эффектов на термограммах и задержки выделения кислорода на политермах разложения около состава Na_2O_3 мы не наблюдали. Это показывает, что при термическом разложении NaO_2 соединения состава Na_2O_3 не образуется, а предельный твердый раствор $Na_2O_{3,60}$ разлагается сразу до Na_2O_2.

Таблица 1

Межплоскостные расстояния у препарата № 2 до и после нагревания его при 138°

Межплоскостные расстояния d		Разность	
исходной надперекиси	после нагревания при 138°	абсолютная	относительная в %
3,0739	3,0636	0,0103	3,3
2,7670	2,7559	0,0111	4,0
2,5689	2,5571	0,0118	4,6
1,9564	1,9406	0,0158	8,1
1,8211	1,8054	0,0157	8,6
1,6696	1,6475	0,0138	8,3
1,5976	1,5834	0,0142	9,1
1,2701	1,2586	0,0115	9,6
1,0607	1,0470	0,0137	12,0

После 380° начинается медленное выделение кислорода из перекиси натрия (участок *г—д*, кривая *2*). Выделение это заметным термическим эффектом не сопровождается. Около 460° (точка *д*, кривая *2*) наблюдается увеличение скорости выделения кислорода и, начиная с этой температуры, окись натрия, образующаяся в результате разложения перекиси, уже реагирует, как это установлено нами, со стеклом пирексового сосуда. На термограмме этому процессу соответствует небольшой экзотермический эффект при 460—510°. При 510° на термограмме наблюдается большой эндотермический эффект плавления неразложившейся Na_2O_2. Между 510 и 545° продолжается дальнейшее разложение перекиси, протекающее уже в расплавленном состоянии (участок *е — ж*, кривая *2*). При 545° на термограмме наблюдается эндотермический эффект, а на политерме разложения второе интенсивное выделение газа (участок *ж—з*), показывающее, что эффект этот отвечает разложению оставшегося расплава с выделением всего активного кислорода и образованием твердой Na_2O.

Последний эффект переходит непосредственно в большой экзотермический эффект при 560—585°, отвечающий взаимодействию образовавшейся окиси натрия со стеклом пирексового сосуда, как это нам удалось выяснить выше при исследовании Na_2O_2.

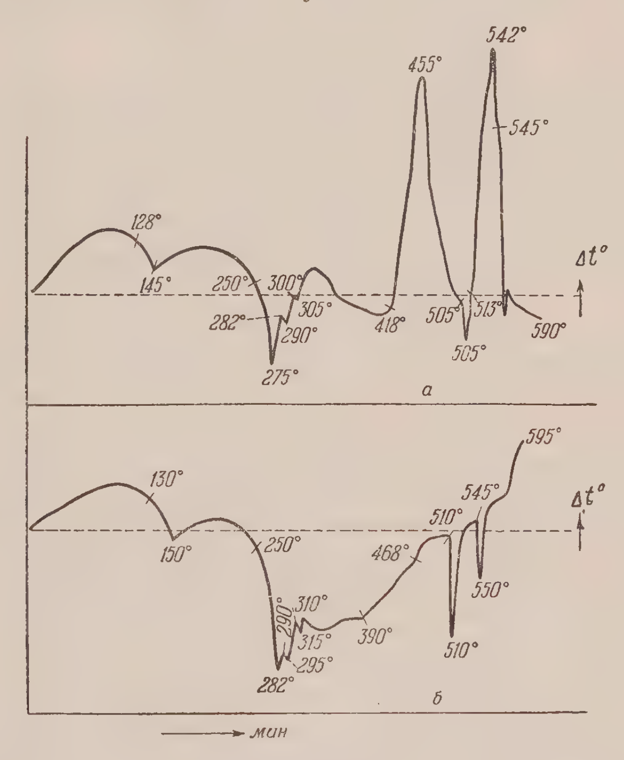
На фиг. 4 приведена термограмма (кривая *1*) и политерма разложения (кривая *2*) препарата надперекиси натрия № 2. Сопоставление термограмм обоих препаратов (кривые *1* на фиг. 3 и 4) показывает, что на термограмме второго препарата (фиг. 4) наблюдается дополнительный небольшой экзотермический эффект при 85—98°.

Рентгенограмма препарата, выдержанного при 100° в течение 2 час., показала, что он представлял собой ту же надперекись натрия, но со значительно укрупненными кристаллами, о чем свидетельствовали разрывы сплошности интерференционных линий на порошкограмме. Это означает, что указанный экзотермический эффект при 85—95° (фиг. 4) отвечал укрупнению кристаллов NaO_2. В остальном термограммы и политермы разложения препаратов № 1 и 2 почти идентичны. Некоторое различие наблюдается в том, что большой экзотермический эффект взаимодействия образовавшейся окиси натрия со стеклом пирексового сосуда начался у препарата № 2 сразу после эффекта плавления, а эндотермический эффект, отвечающий интенсивному разложению остатков расплава перекиси (здесь при 547°), как бы вклинивается в данный большой экзотермический эффект взаимодействия.

Общий состав препаратов в момент плавления при 510° колебался довольно сильно, а именно: от $Na_2O_{1,98}$ (для исходной Na_2O_2) до $Na_2O_{1,72}$

(для препарата перекиси, полученной нагреванием надперекиси № 2), а температура плавления оставалась практически постоянной. Это свидетельствует о постоянстве состава образующейся при плавлении жидкой фазы, отвечающей составу Na_2O_2.

На фиг. 5 приведены две термограммы, записанные в открытых стаканчиках без предохранения от воздействия влаги и углекислого газа воздуха; первая из них (фиг. 5, *а*) — в кварцевом стаканчике, а вторая (фиг. 5, *б*) — в стаканчике из металлического никеля. На обеих термограммах, помимо обычных для NaO_2 эффектов около 130° и при 250°, наблюдаются по два небольших эндотермических эффекта при 282 и 300° и при 290 и 310° соответственно. Эффекты эти отвечают полиморфному превращению и последующему плавлению примеси NaOH, образовавшейся при взаимодействии препарата с влагой воздуха, как это было выяснено нами выше при исследовании Na_2O_2. Эффекты эти не наблюдаются на термограммах (фиг. 3 и 4), записанных в сосудиках Степанова, так как там навески были изолированы от влияния влаги воздуха.



Фиг. 5. Термограммы надперекиси натрия, записанные без предохранения от влаги воздуха: *а* — в кварцевом стаканчике; *б* — в никелевом стаканчике

На фиг. 5, *а* наблюдаются два больших экзотермических эффекта, начинающиеся при 418 и 513°, отсутствующие на фиг. 5, *б*. Эффекты эти отвечают: первый — взаимодействию со стеклом сосуда примеси NaOH, образовавшегося при нагревании NaO_2 в присутствии влаги воздуха, а второй — взаимодействию со стеклом сосуда окиси натрия, образовавшейся в результате разложения остатков перекиси. Эффектов этих не наблюдается на термограмме, записанной в открытых никелевых стаканчиках (фиг. 5, *б*), так как ни NaOH [37], ни Na_2O не реагируют с никелем. Данная термограмма показывает, что они не реагируют даже при повышенных температурах.

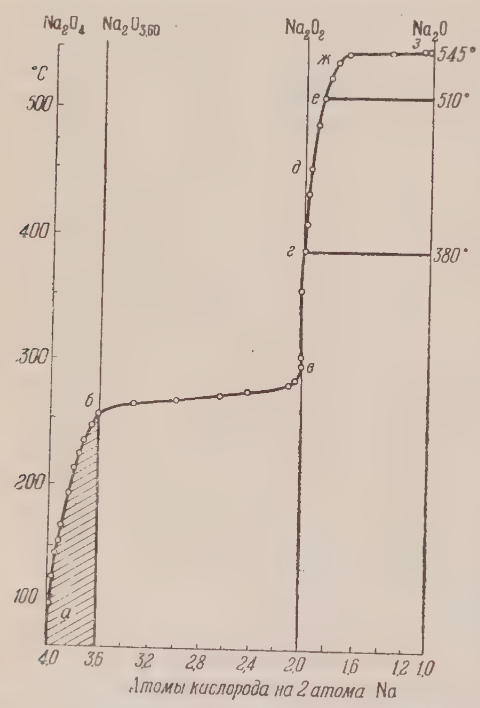
Эффект плавления Na_2O_2 наблюдается на фиг. 5, *б* при 510°, а на фиг. 5, *а* — при 505°. Понижение температуры плавления при записи термограммы в открытом кварцевом стаканчике обусловлено, повидимому, примесью образовавшегося силиката натрия.

Сопоставление кривых, полученных путем непрерывного определения потери веса на термовесах в зависимости от температуры при нагревании надперекиси в токе сухого кислорода и в атмосфере сухого и лишенного CO_2 воздуха, показывает, что воздух снижает температуры разложения как самой NaO_2, так и промежуточных продуктов.

На термограммах, записанных в сосудиках Степанова, температуры разложения близки к полученным при нагревании в токе кислорода. Это объясняется тем, что навески при записи термограмм находились в атмосфере кислорода, выделявшегося при разложении препаратов и вытеснявшего воздух, находившийся сначала в сосудиках.

Диаграмма состав — температура системы надперекись натрия — окись натрия

Помимо описанных выше исследований нами была получена диаграмма состав — температура для системы NaO_2 — Na_2O. Для этого навески препаратов NaO_2 нагревались в сосудиках Степанова до различных температур от 150 до 565° с параллельной записью термограмм и учетом количества выделявшегося кислорода. После записи термограммы проводился анализ полученных продуктов на активный кислород. Для некоторых образцов снимались рентгенограммы.



Фиг. 6. Диаграмма состав — температура, полученная при скорости нагревания 5,5—6° в 1 мин., системы NaO_2 — Na_2O

Сопоставление всех полученных данных дало возможность получить диаграмму состав — температура для системы NaO_2 — Na_2O, которую мы приводим на фиг. 6. Соответствующие цифровые данные приведены в табл. 2.

Приведенная диаграмма не является равновесной, а соответствует скорости нагревания 5,5—6° в 1 мин. На диаграмме область, отвечающая твердым растворам, заштрихована.

На участке *а*—*б*, между 100 и 250° наблюдается непрерывный ряд твердых растворов с предельным составом, отвечающим валовой формуле $Na_2O_{3,60}$ и имеющим решетку NaO_2. Как уже было упомянуто выше, рентгенограммы порошков показали смещение интерференционных линий (см. табл. 1).

При 250° наступает интенсивное разложение предельного твердого раствора до состава Na_2O_2. Последняя начинает незначительно разлагаться до окиси натрия еще в твердом состоянии при температурах от 380 до 510° (участок *г* — *е*). При 510° перекись натрия плавится, причем медленное разложение ее продолжается и в жидком состоянии до 545°. При последней температуре наблюдается бурное разложение остатков жидкой перекиси с образованием твердой Na_2O. Между 510 и 545° на диаграм-

Таблица 2

Диаграмма состав — температура для системы NaO_2 — Na_2O

Температура в °С	Состав	Температура в °С	Состав
100	$Na_2O_{3,99}$	294	$Na_2O_{2,00}$
122	$Na_2O_{3,97}$	304	$Na_2O_{2,00}$
143	$Na_2O_{3,94}$	354	$Na_2O_{2,00}$
152	$Na_2O_{3,90}$	386	$Na_2O_{1,98}$
164	$Na_2O_{3,87}$	408	$Na_2O_{1,97}$
190	$Na_2O_{3,84}$	432	$Na_2O_{1,96}$
208	$Na_2O_{3,79}$	452	$Na_2O_{1,94}$
221	$Na_2O_{3,76}$	488	$Na_2O_{1,88}$
230	$Na_2O_{3,70}$	510	$Na_2O_{1,84}$
244	$Na_2O_{3,66}$	526	$Na_2O_{1,78}$
254	$Na_2O_{3,60}$	546	$Na_2O_{1,73}$
262	$Na_2O_{3,32}$	554	$Na_2O_{1,71}$
266	$Na_2O_{2,98}$	558	$Na_2O_{1,68}$
272	$Na_2O_{2,64}$	568	$Na_2O_{1,58}$
274	$Na_2O_{2,44}$	572	$Na_2O_{1,38}$+силикат
280	$Na_2O_{2,21}$	583	$Na_2O_{1,02}$+силикат
284	$Na_2O_{2,05}$	592	Силикат натрия

ме находится гетерогенная область из расплава перекиси натрия и твердой окиси натрия.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что NaO_2 в атмосфере сухого кислорода начинает разлагаться около 120°, а в атмосфере сухого и лишенного CO_2 воздуха, примерно, при 80—90°. При термическом разложении она дает непрерывный ряд твердых растворов до предельного состава $Na_2O_{3,60}$.

2. $Na_2O_{3,60}$ бурно, эндотермически разлагается около 250° в кислороде и около 215° в атмосфере сухого (и без CO_2) воздуха с образованием Na_2O_2.

3. Незначительное разложение Na_2O_2 наблюдается уже в твердом состоянии, начиная от 380°; при 510° Na_2O_2 плавится. При 545° наблюдается бурное разложение остатков жидкой перекиси с образованием твердой Na_2O. Между 510 и 545° на диаграмме находится гетерогенная область из расплава Na_2O_2 и твердой Na_2O. Последняя экзотермически реагирует со стеклом сосуда и с нержавеющей сталью, но не реагирует с металлическим никелем.

4. Установлено существование следующих фаз постоянного состава в системе NaO_2 — Na_2O: трех модификаций NaO_2 с температурами перехода при —80 и при —43°; Na_2O_2 и Na_2O, а также фазы переменного состава в пределах от Na_2O_4 до $Na_2O_{3,60}$. Образование соединения Na_2O_3 в наших условиях не установлено.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР

Поступило
18.X.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. L. G. Gay-Lussac, L. J. Thenard, Recherches phys.-chim., Paris 1, 154 (1811).
2. H. Davy, Phil. Trans. 100, 16 (1810).

3. M. G. Millon ,C. r. 9, 111 (1839).
4. V. Harcourt, Quart. J. Chem. Soc. 14, 276 (1862).
5. М. Е. Позин, Перекись водорода и перекисные соединения, М., 1951.
6. W. Machu, Das Wasserstoffperoxyd und die Perverbindungen, 2. Aufl., Wien, 1951.
7. J. Mellor, A Compr. treatise on Inorg. Teor. Chemistry 2, 487 (1946).
8. Справочник химика, М., 1951, 2, стр. 138.
9. N. A. Lange, Handbook of Chem. Ohio, 1949, 274.
10. M. Jacquinot, C. r. 238, 105 (1954).
11. M. Viltange, C. r., 239, 61 (1954).
12. C. Addison, J. Lewis, J. Chem. Soc. 1953, 1869.
13. C. Duvab, J. Lecomte, C. r. 234, 2445 (1952).
14. И. А. Казарновский, Изв. АН СССР, ОХН 1949, 221.
15. W. Schechter, H. Sisler, J. Kleinberg, J, Am. Chem. Soc. 70, 267 (1948).
16. W. Schechter, J. Thompson, J. Kleinberg, J. Am. Chem. Soc. 71, 1816 (1949).
17. S. Stephanau, W. Schechter, W. Argersinger, J. Kleinberg, J. Am. Chem. Soc. 71, 1819 (1949). б
18. E. Seyb, J. Kleinberg, J. Am. Chem. Soc. 73, 2308 (1951).
19. D. Schechter, J. Kleinberg, J. Am. Chem. Soc. 76, 3297 (1954).
20. D. Templeton, C. Dauben, J. Am. Chem. Soc. 72, 2251 (1950).
21. Г. С. Жданов и З. В. Звонкова, ДАН 82, 743 (1952).
22. G. Carter, D. Templeton, J. Am. Chem. Soc. 75, 5247 (1953).
23. Т. В. Роде, ДАН 90, 1075 (1953).
24. Г. С. Жданов, Рентгеновские методы исследования в химической промышленности, Госхимиздат, М., 1953, стр. 5.
25. S. Todd, J. Am. Chem. Soc. 75, 1229 (1953).
26. Г. А. Гольдер, Рентгеновские методы исследования в химической промышленности, Госхимиздат, М., 1953, стр. 139.
27. А. Ю. Нейдинг и И. А. Казарновский, ЖФХ 24, 1407 (1950).
28. А. В. Ведонеев и С. М. Скуратов, ЖФХ 25, 837 (1951).
29. A. Joannis, C. r. 116, 1370 (1893).
30. M. de Forcrand, C. r. 127, 364 (1898).
31. Ch. Kraus, E. Whyte, J. Am. Chem. Soc. 48, 1786 (1926).
32. С. И. Райхштейн и И. А. Казарновский, ЖФХ 11, 743 (1938).
33. С. И. Райхштейн и И. А. Казарновский, ЖФХ 21, 257 (1947).
34. Т. В. Роде, Тезисы Всес. конфер. по физ.-хим. анализу, ИОНХ АН СССР, М., 1955.
35. Т. В Роде и Т. А. Добрынина, ДАН, 91, 125 (1953).
36. Т. В. Роде, Т. А. Добрынина и Г. А. Гольдер, Изв. АН СССР, ОХН 1955, 611.
37. J. Mellor, A Compr. Treat. on Inorg. Teoret. Chem. 15, 140 (1947).
38. W. Smothers, R. Kruh, J. Corlton, I. Chiang, J. appl. Chem. 4, 268 (1954).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 3

А. Н. НЕСМЕЯНОВ, В. Ф. ЛАВРУШИН, Т. М. ШМАЕВА и Э. Г. ПЕРЕВАЛОВА

К ВОПРОСУ О РАСЩЕПЛЕНИИ С—С-СВЯЗИ В СОЕДИНЕНИЯХ, СОДЕРЖАЩИХ ТРИФЕНИЛМЕТИЛЬНУЮ ГРУППИРОВКУ

При изучении соединений типа $[(CH_3)_2NC_6H_4]_3C - CH_2 - Y = X$ установлено, что связь трис-(диметиламинофенил)метила с остальной частью молекулы весьма лабильна и легко разрывается под действием карбоновых кислот и бромистого магния с образованием кристаллвиолета в случае β, β, β-трис-(*p*-диметиламинофенил)пропионового, α-метил-β, β, β-трис-(*p*-диметиламинофенил)пропионового и δ,δ,δ-(*p*-диметиламинофенил)пропилиденуксусного альдегидов и трис-(*p*-диметиламинофенил)нитроэтана, т. е. когда $-\rangle C-CH_2$-связь сопряжена с двойной $C=O$- или $N=O$-связью. В случае трис-(*p*-диметиламинофенил)аллилметана и трис-(*p*-диметиламинофенил)пропилметана кристаллвиолет выделить не удается [1, 2].

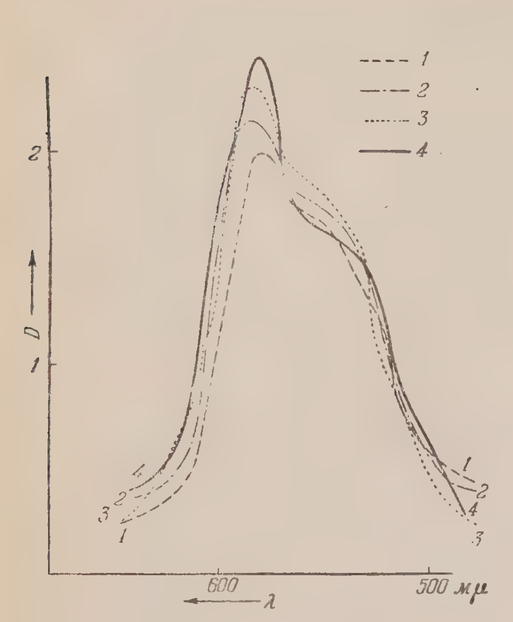
В настоящей работе проведено спектрофотометрическое изучение растворов трис-(*p*-диметиламинофенил)пропионового альдегида, трис-(*p*-диметиламинофенил)аллилметана и трис-(*p*-диметиламинофенил)пропилметана после обработки их уксусной, хлоруксусной и трихлоруксусной кислотами, а также измерены спектры поглощения этих соединений в некоторых полярных растворителях (уксусном ангидриде, бромбензоле и нитробензоле).

При кипячении с уксусной кислотой, как было показано ранее [1], трис-(диметиламинофенил)пропионовый альдегид целиком переходит в кристаллвиолет. В настоящей работе установлено, что аналогичное действие оказывают хлоруксусная и трихлоруксусная кислоты.

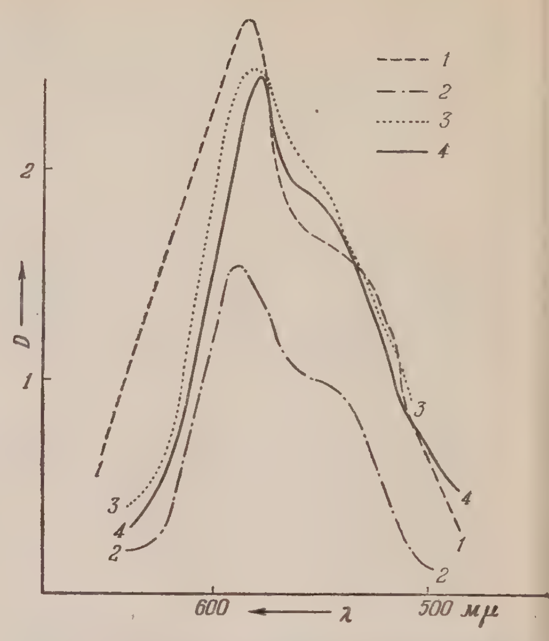
β, β, β-Трис-(*p*-диметиламинофенил)пропионовый альдегид нагревался при 100° с хлоруксусной и трихлоруксусной кислотами. Для измерения спектров поглощения эти растворы разбавлялись затем этиловым спиртом. При нагревании с уксусной и монохлоруксусной кислотами образуется интенсивная сине-фиолетовая окраска, а в случае трихлоруксусной кислоты раствор становится оранжево-желтым и приобретает сине-фиолетовую окраску после разбавления этиловым спиртом.

Кривые поглощения этих растворов β,β,β-трис-(*p*-диметиламинофенил)-пропионового альдегида, как видно из фиг. 1, почти совпадают с кривой кристаллвиолета. Следует отметить, что и в случае трихлоруксусной кислоты, когда частично выключаются из сопряжения ауксохромы, ацидолиз происходит. На фиг. 2 видны кривые поглощения растворов исследуемого альдегида в уксусном ангидриде, бромбензоле и нитробензоле. Так как все они совершенно идентичны с кривой кристаллического фиолетового, мы считаем, что под влиянием полярных растворителей имеет место диссоциация с образованием катиона кристаллвиолета.

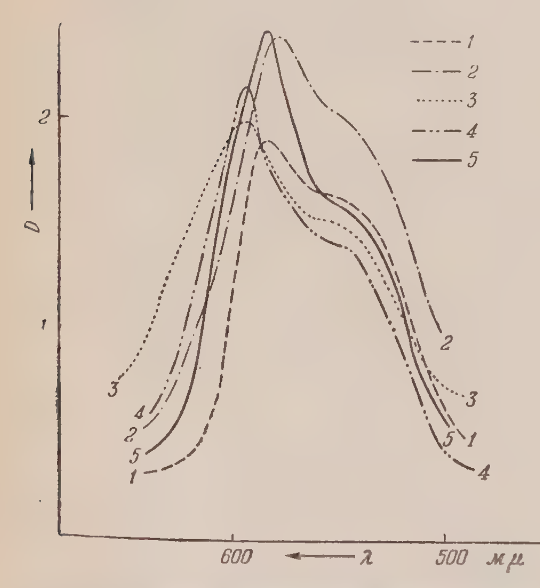
Большой интерес представляло изучение трис-(*p*-диметиламинофенил)аллилметана и трис-(*p*-диметиламинофенил)пропилметана, для которых не были выделены продукты расщепления. Приведенные на фиг. 3 кривые поглощения растворов трис-(*p*-диметиламинофенил)аллилметана показывают, что это соединение при обработке уксусной и трихлоруксусной кислотами также частично расщепляются с образованием кристалл-



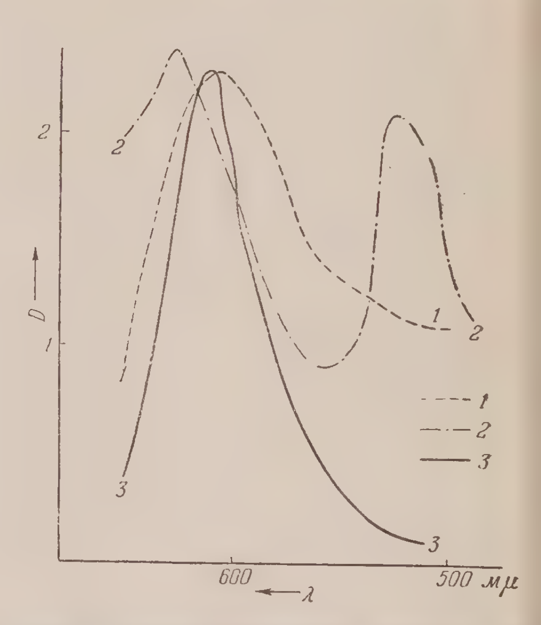
Фиг. 1. Кривые поглощения растворов β,β,β-трис-(*p*-диметиламинофенил)пропионового альдегида: *1* — в CH_3COOH; *2* — в $CH_2ClCOOH + C_2H_5OH$; *3* — в $CCl_3COOH + C_2H_5OH$; *4* — кристаллический фиолетовый в H_2O



Фиг. 2. Кривые поглощения растворов β,β,β-трис-(*p*-диметиламинофенил)пропионового альдегида: *1*—в $(CH_3CO)_2O$; *2* — в C_6H_5Br; *3* — в $C_6H_5NO_2$; *4*— кристаллический фиолетовый в H_2O



Фиг. 3. Кривые поглощения растворов трис-(*p*-диметиламинофенил)аллилметана: *1* — в CH_3COOH; *2* — в $CCl_3COOH + C_2H_5OH$; *3* — в $(CH_3CO)_2O$; *4* — в C_6H_5Br; *5* — кристаллический фиолетовый в H_2O



Фиг. 4. Кривые поглощения растворов трис-(*p*-диметиламинофенил)пропилметана: *1* — в CH_3COOH; *2* — в $CH_2ClCOOH + C_2H_5OH$; *3* — малахитовая зеленая в C_2H_5OH

виолета. Кривые поглощения в уксусном ангидриде и бромбензоле имеют аналогичный вид.

Иным оказалось поведение трис-(*p*-диметиламинофенил)пропилметана. Даже при длительном кипячении растворов этого вещества в полярных растворителях не возникает никакой окраски, что указывает на отсутствие расщепления его молекул. Следовательно, в трис-(*p*-диметиламинофенил)пропилметане связь трис-(диметиламинофенил)метила с пропилом менее лабильна, чем в трис-(диметиламинофенил)аллилметане и исследованном нами альдегиде, что обусловлено, по нашему мнению, отсутствием в пропильной группе двойной связи, сопряженной с метановой С—С-связью.

Кривые поглощения этанольных растворов трис-(*p*-диметиламинофенил)пропилметана после взаимодействия его с уксусной и хлоруксусной кислотами имеют иной характер поглощения, как видно из фиг. 4. Возможно, здесь происходит разрыв связи с одним из бензольных колец, подобный тому, какой наблюдался одним из нас для ряда арилметанов [3—5].

Изложенные выше данные представляют собой качественную картину поведения исследуемых соединений при взаимодействии с кислотами и в растворах полярных растворителей. Для характеристики этих процессов с количественной стороны нами был поставлен ряд опытов по изучению степени распада молекул этих соединений в различных условиях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Точная навеска исследуемого вещества растворялась в соответствующем растворителе, а затем нагревалась или выдерживалась при комнатной температуре. Для измерения оптической плотности эти растворы разбавлялись этанолом в случае уксусной, монохлоруксусной и трихлоруксусной кислот, а в остальных случаях — тем же растворителем, что применялся для приготовления первоначального раствора. По величине коэффициента молярного погашения, полученного для длин волн в области максимума поглощения основной полосы исследуемого вещества, рассчитывалась степень распада его молекул (α). Результаты сведены в таблицу.

Из приведенных в таблице данных о степени ацидолиза и степени диссоциации изученных нами соединений видно, что С—CH_2-связи наиболее подвижны в альдегиде, менее — в трис-(*p*-диметиламинофенил)аллилметане и очень мало подвижны в трис-(*p*-диметиламинофенил)пропилметане.

Повидимому, во всех случаях, когда имеется единая цепь сопряжения, расщепление С—С-связи будет происходить между метановым углеродом и электроноакцепторным заместителем:

$$\left[R_2\ddot{N}-C_6H_4-\right]_3C \wr CH_2-Y=X$$

В тех же случаях, когда такая цепь сопряжения отсутствует, расщепление должно идти по связи с электронодонорным заместителем:

$$\left[R_2\ddot{N}-C_6H_4-\right]_2\underset{\displaystyle C_3H_7}{\underset{|}{C}} \wr C_6H_4-\ddot{N}R_2$$

Это заключение требует дальнейшего экспериментального подтверждения.

Таблица

Вещество	Растворитель	Температура в °C	Время в час.	α в %
$Крф—CH_2—C(=O^*)H$	CH_3COOH	100	3,0	100,0
То же	То же	20	240,0	8,2
»	»	20	1560,0	26,2
»	$CH_2ClCOOH$	100	1,0	7,4
»	CCl_3COOH	100	2,5	3,7
»	$(CH_3CO)_2O$	100	7,0	4,2
»	То же	20	72,0	1,2
»	C_6H_5Br	100	13,5	5,9
»	То же	100	20,0	15,8
»	»	20	2160,0	0,6
»	$C_6H_5NO_2$	100	3,0	3,2
»	То же	100	13,0	10,8
»	»	100	20,0	19,8
»	»	20	120,0	1,0
»	»	20	1620,0	4,1
$Крф—CH_2—CH=CH_2$	CH_3COOH	100	7,0	8,1
То же	CCl_3COOH	200	2 мин.	12,8
»	$(CH_3CO)_2O$	100	7,0	3,3
»	То же	20	72,8	0,2
»	C_6H_5Br	100	13,5	0,5
$Крф—CH_2—CH_2—CH_3$	CH_3COOH	100	2,3	0,8
То же	То же	100	4,3	1,2
»	$CH_2ClCOOH$	100	1,0	0,1

*) $Крф = [(CH_3)_2N—C_6H_4]_3C—$

ВЫВОДЫ

1. Измерены спектры поглощения β,β,β-трис-(*p*-диметиламинофенил)-пропионового альдегида, трис-(*p*-диметиламинофенил)аллилметана и трис-(*p*-диметиламинофенил)пропилметана после взаимодействия с уксусной, хлоруксусной и трихлоруксусной кислотами, а также их растворов в полярных растворителях.

2. По спектрофотометрическим данным установлено расщепление С—С-связи для первых двух соединений под действием кислот и полярных растворителей, а для третьего — только под действием кислот.

3. Показана зависимость расщепления С—С-связи от характера сопряжения в молекулах исследованных соединений.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова
и
Харьковский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступило
19.V.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Несмеянов, Э. Г. Перевалова, Н. А. Волькенау и И. Ф. Шалавина, Изв. АН СССР, ОХН 1951, 692.
2. А. Н. Несмеянов, Н. А. Волькенау и Э. Г. Перевалова, Изв. АН СССР, ОХН 1951, 699.
3. В. Ф. Лаврушин, ДАН 86, 309 (1952)
4. В. Ф. Лаврушин, Изв. АН СССР, серия физ. 17, 723 (1953).
5. В. Ф. Лаврушин, ДАН 95, 809 (1954).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 3

Л. И. ЗАХАРКИН

АЛЛИЛЬНАЯ ПЕРЕГРУППИРОВКА В РЯДУ ЗАМЕЩЕННЫХ ПОЛИГАЛОИДИРОВАННЫХ АЛЛИЛОВЫХ СПИРТОВ

Аллильная анионотропная перегруппировка замещенных аллиловых спиртов, содержащих галоид у двойной связи, подробно изучена только для монохлорпроизводных $RR'C(OH)CH=CHCl$, дающих при перегруппировке α,β-непредельные альдегиды [1—3]. Что касается дихлорпроизводных аллиловых спиртов, то было отмечено, что, например, 1,1-дихлор-3-окси-3-метилнонен-1-ин-4 не удается перегруппировать в соответствующую непредельную кислоту [2]. 1,1,3-Трихлорпропен-1 [4] и 1,1,3-трихлор-2-метилпропен-1 [5], содержащие систему $ClC-C=CCl_2$, также оказались неспособными к аллильной перегруппировке. Представляло интерес подробнее исследовать возможность аллильной перегруппировки полигалоидированных аллиловых спиртов (и их эфиров) согласно следующим схемам:

$$\underset{(I)}{RR'C(OH)CH=CX_2} \rightarrow [RR'C=CHCX_2OH] \rightarrow RR'C=CH-COOH;$$

$$\underset{(II)}{RR'C(OH)CX=CHX} \rightarrow [RR'C=CX-CHXOH] \rightarrow RR'C=CX-CHO;$$

$$\underset{(III)}{RR'C(OH)CX=CX_2} \rightarrow [RR'C=CX-CX_2OH] \rightarrow RR'C=CX-COOH,$$

где X — галоид.

Соединения (I), содержащие в качестве заместителей алкильные группы, оказались неспособными к перегруппировке даже в жестких условиях. 1,1-Дихлор-3-оксигептен-1 при длительном нагревании с 10%-ной серной кислотой в водно-спиртовом или в водно-диоксановом растворах и 1,1-дихлор-3-этоксигептен-1 при нагревании в растворе уксусной кислоты возвращаются неизмененными. 1,1-Дихлор-3-окси-3-метилбутен-1 в кислой среде легко отщепляет воду, давая 1,1-дихлор-3-метилбутадиен-1,3, а 1,1-дихлор-3-метокси-3-метилбутен-1 при нагревании с 10%-ной серной кислотой в водно-спиртовом растворе остается неизмененным. Соединения (I), где R — является арилом, а R'—водородом, в кислой среде легко перегруппировываются в β-арилакриловые кислоты:

$$\underset{\text{OH (или OAlk)}}{ArCH}-CH=CCl_2 \xrightarrow[H_2O]{H^+} ArCH=CH-COOH$$

Реакция проводится нагреванием раствора арилпроизводного в уксусной кислоте в присутствии соляной кислоты. В качестве арильных заместителей были изучены фенил, *p*-толил, α-нафтил и *p*-хлорфенил.* Однако 1,1-дихлор-3-окси-3-фенилбутен-1 не перегруппировывается в этих условиях или при действии 10%-ной серной килоты в водно-спир-

* Перегруппировка некоторых из этих соединений была нами опубликована ранее совместно с Несмеяновым и Фрейдлиной [6].

товом растворе, а только отщепляет воду с образованием 1,1-дихлор-3-фенилбутадиена-1,3:

$$C_6H_5-\underset{\underset{OH}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}-CH=CCl_2 \xrightarrow{H^+} CH_2=\underset{\diagdown C_6H_5}{C}-CH=CCl_2$$

Последнее соединение при нагревании димеризуется с отщеплением молекулы хлористого водорода, давая продукт состава $C_{20}H_{15}Cl_3$

Наличие отрицательного заместителя в соединениях (I) препятствует анионотропной перегруппировке даже в том случае, когда при перемещении двойной связи имеется возможность образования сопряженной системы. Так, 1,1-дихлор-3-этокси (или окси)-3-цианпропен-1 при нагревании в кислой среде не подвергается анионотропной аллильной перегруппировке, при которой должна была бы получаться фумаровая кислота, а имеет место лишь гидролиз нитрильной группы в карбоксильную. Однако прототропная аллильная перегруппировка в 1,1-дихлор-3-этокси-3-цианпропене-1 проходит легко под действием триэтиламина и приводит к 1,1-дихлор-3-этокси-3-цианпропену-2 [7]. Последнее соединение при нагревании с разбавленной соляной кислотой претерпевает интересное превращение в β-хлоракриловую кислоту:

$$CCl_2=CH-\underset{\underset{OC_2H_5}{|}}{CH}-CN \xrightarrow{(C_2H_5)_3N} CHCl_2-CH=\underset{\underset{OC_2H_5}{|}}{C}-CN \xrightarrow[H_2O]{H^+} [CHCl_2CH_2COCN] \longrightarrow$$

$$\longrightarrow CHCl=CH-COOH+HCN$$

Синтез соединений (I) проводился следующими путями: 1,1-дихлор-3--окси-3-метилбутен-1 готовился действием магнийиодметила на 1,1-дихлорбутен-1-он-3; 1,1-дихлор-3-оксигептен-1, 1,1-дихлор-3-этоксигептен-1, 1,1-дихлор-3-окси-3-арилпропены-1 и 1,1-дихлор-3-этокси-3-арилпропены-1 получались действием соответствующих магнийорганических соединений на β,β-дихлоракролеин или 1,1,3-трихлор-3-этоксипропен-1:

$$RMgX+CCl_2=CH-CH\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup Cl}{\diagdown OC_2H_5} \longrightarrow R-\underset{\underset{OC_2H_5}{|}}{CH}-CH=CCl_2$$

1,1-Дихлор-3-окси-3-(*p*-хлорфенил)пропен-1 получался по следующей схеме:

$$C_6H_5Cl+CCl_2=CH-COCl \xrightarrow{AlCl_3} p\text{-}ClC_6H_4-COCH=CCl_2 \xrightarrow{(i\text{-}C_3H_7O)_3Al} p\text{-}ClC_6H_4-CH(OH)CH=CCl_2$$

Необходимая для этой реакции β,β-дихлоракриловая кислота готовилась нами окислением β,β-дихлоракролеина хромовым ангидридом в ацетоновом растворе. 1,1-Дихлор-3-этокси-3-цианпропен-1 получался действием цианистой меди на 1,1,3-трихлор-3-этоксипропен-1.

Соединения (II) по отношению к аллильной перегруппировке ведут себя аналогично соединениям (I). В случае алкильных заместителей перегруппировка не происходит даже в жестких условиях. 1,2-Дибром-3-оксигексен-1, 1,2-дибром (и 1,2-дихлор)-3-окси-3-метилпентен-1 и 1-окси-1-(α,β-дибромвинил)циклогексан при действии 10%-ной серной кислоты в водно-спиртовых растворах при комнатной температуре возвращаются неизмененными, а при нагревании отщепляют воду или осмоляются.

1,2-Дибром-3-окси-3-фенилпропен-1 и 1,2-дихлор-3-ацетокси-3-фенилпропен-1 легко перегруппировываются в соответствующий α-галоидкоричный альдегид при нагревании в растворе уксусной кислоты, содержащей соляную кислоту:

$$C_6H_5CH(OH)-CCl=CHCl \xrightarrow[H_2O]{H^+} C_6H_5CH=CCl-CHO$$

1,2-Дибром-3-окси-3-фенилбутен-1 подобно 1,1-дихлор-3-окси-3-фенилбутену в кислой среде не перегруппировывается, а отщепляет воду. Интересно отметить, что 1-хлор-3-окси-3-фенилбутен-1 перегруппировывается в соответствующий альдегид [3]. Поведение 1,2-дибром-3-окси-3,3-дифенилпропена-1 в кислой среде представляло некоторые особенности: при действии на него в уксуснокислом растворе соляной или бромистоводородной кислот сначала образовывались 1,2-дибром-3-хлор- и 1,2,3-трибром-3,3-дифенилпропены-1 соответственно, которые при нагревании в растворе 90%-ной уксусной кислоты превращались не в α-бром-β-фенилкоричный альдегид, а в 1,2-дибром-3-фенилинден, хотя оба эти тригалоидопроизводные и 1,2-дибром-3-окси-3,3-дифенилпропен-1 при обработке 2,4-динитрофенилгидразоном в спиртовом растворе в присутствии серной кислоты дают 2,4-динитрофенилгидразон α-бром-β-фенилкоричного альдегида. 1,2-Дибром-3-фенилинден сразу образуется из 1,2-дибром-3-окси-3,3-дифенилпропена при действии на его уксуснокислый раствор серной кислоты или лучше хлорной кислоты:

$$(C_6H_5)_2C(Br)-CBr=CHBr \xleftarrow[CH_3COOH]{HBr} (C_6H_5)_2C(OH)-CBr=CHBr \xrightarrow[CH_3COOH]{HClO_4} \text{1,2-дибром-3-фенилинден } (C_6H_5, Br, Br)$$

$$\downarrow 2,4\text{-}(NO_2)_2C_6H_3NH-NH_2$$

$$(C_6H_5)_2C=CBr-CH=N-NHC_6H_3(NO_2)_2$$

Образование 1,2-дибром-3-фенилиндена можно представить следующим образом:

$$C_6H_5C(OH)(C_6H_5)-CBr=CHBr \xrightarrow{H^+} C_6H_5C(\overset{+}{O}H_2)(C_6H_5)-CBr=CHBr \longrightarrow C_6H_5\overset{}{C}(C_6H_5)=CBr-\overset{+}{C}HBr \xrightarrow{-H^+} \text{1,2-дибром-3-фенилинден}$$

Строение 1,2-дибром-3-фенилиндена следует из получения *о*-карбоксибензофенона при окислении перманганатом калия. Соединения (II) получались присоединением брома к соответствующим ацетиленовым спиртам.

Возможность перегруппировки в системе $RR'C(OH)CX=CX_2$ исследована на примере 1,1,2-трихлор-3-окси-3-фенилпропена-1. Последний при нагревании в растворе уксусной кислоты в присутствии соляной кислоты превращается в α-хлоркоричную кислоту:

$$C_6H_5CH(OH)-CCl=CCl_2 \xrightarrow[H_2O]{H^+} C_6H_5CH=CCl-COOH$$

Перегруппировка в этом случае проходит значительно труднее, чем для 1,1-дихлор-3-окси-3-фенилпропена-1; для 75%-ного превращения 1,1,2-трихлорпроизводного в α-хлоркоричную кислоту требуется нагревание в течение 25 час., тогда как 1,1-дихлорпроизводное полностью превращается в коричную кислоту за 30—40 мин. 1,1,2-Трихлор-3-окси-3-фенилпропен-1 получался восстановлением α,α,β-трихлорвинилфенилкетона изопропилатом алюминия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1,1,-Дихлор-3-окси-3-метилбутен-1. 1,1-Дихлорбутен-1-он-3 получен из 1,1-дихлорэтилена и хлористого ацетила, как описано в [2]. При стоянии он выделяет хлористый водород и превращается в твердое вещество с т. пл. 66—67° (из петролейного эфира — бензола); т. кип. 173—174° (8 мм)

Найдено %: C 46,47; 46,70; H 2,67; 2,86; Cl 34,74; 34,94
$C_8H_6Cl_2O_2$. Вычислено %: C 46,82; H 2,92; Cl 34,63
Найдено: *M* 202,5 (криоскопически в бензоле).
Вычислено: *M* 205

К эфирному раствору метилмагнийиодида (из 32 г иодистого метила 5,6 г магния в 70 мл эфира) при перемешивании прибавлено 28 г 1,1-дихлорбутен-1-она-3. Реакционная смесь нагрета в течение часа и после охлаждения разложена раствором хлористого аммония. Эфирный раствор высушен поташом. При перегонке в вакууме получено 22,4 г (78% от теорет.) 1,1-дихлор-3-окси-3-метилбутена-1 с т. кип. 60—61° (20 мм); n_D^{20} 1,4780; d_4^{20} 1,2220; найдено *MR* 35,91; вычислено *MR* 36,08

Найдено %: C 38,92; 38,86; H 7,41; 7,38
$C_5H_8Cl_2O$. Вычислено %: C 38,71; H 7,50

1,1-Дихлор-3-окси-3-метилбутен-1 при хранении отщепляет воду. При стоянии в водно-спиртовом растворе 10%-ной серной кислоты на следующий день выделилось масло, которое экстрагировалось эфиром. При перегонке получен 1,1-дихлор-3-метилбутадиен-1,3 с т. кип. 34—35° (11 мм); n_D^{20} 1,5030. β,β-Диметилакриловой кислоты обнаружено не было.

1,1,-Дихлор-3-оксигептен-1. К н.бутилмагнийбромиду (из 22 г н.бромистого бутила и 3,6 г магния) в 50 мл эфира прибавлено при перемешивании 15 г β,β-дихлоракролеина в 30 мл эфира. После часового нагревания реакционная смесь охлаждалась и разлагалась раствором хлористого аммония. При перегонке в вакууме получено 17,8 г 1,1-дихлор-3-оксигептена-1 с т. кип. 103—104° (8 мм); n_D^{20} 1,4791; d_4^{20} 1,1431; найдено *MR* 45,40; вычислено *MR* 45,32

Найдено %: C 45,73; 45,70; H 6,68; 6,71
$C_7H_{12}Cl_2O$. Вычислено %: C 45,90 H 6,55

При нагревании раствора 1,1-дихлор-3-оксигептена-1 в 10%-ной серной кислоте в течение 24 час. не была получена гептен-2-овая кислота, а выделено обратно исходное соединение.

β,β-Дихлоракриловая кислота. К 37,5 г β,β-дихлоракролеина в 120 мл ацетона при охлаждении постепенно прибавлен раствор 25 г хромового ангидрида в смеси 40 г концентрированной серной кислоты и 90 мл воды. После окончания окисления прибавлено 100 мл воды, и смесь экстрагирована хлороформом. Хлороформенные вытяжки экстрагированы разбавленным раствором щелочи. Щелочной раствор подкислен соляной кислотой, при этом выпадала β,β-дихлоракриловая кислота; дополнительные количества кислоты получены экстракцией водного раствора эфиром. Общий выход β,β-дихлоракриловой кислоты 24,8 г (59% от теорет.); т. пл. 76—77°.

β,β-Дихлорвинил-*p*-хлорфенилкетон. Хлорангидрид β,β-дихлоракриловой кислоты получен при нагревании β,β-дихлоракриловой кислоты с избытком тионилхлорида; выход 85%; т. кип. 143—144°. К 8,5 г хлорангидрида β,β-дихлоракриловой кислоты и 12 г хлорбензола при перемешивании постепенно прибавлено 7 г хлористого алюминия; смесь нагрета при 70—80° в течение 15—20 мин. При охлаждении реакционная масса разлагалась ледяной водой. При перегонке в вакууме получено 10,1 г β,β-дихлорвинил-*p*-хлорфенилкетона; т. кип. 168—169° (8 мм); т. пл. 51—

52° (из петролейного эфира)

Найдено %: C 45,65; 45,78; H 2,02; 2,04
$C_9H_5Cl_3O$. Вычислено %: C 45,86; H 2,12

1,1-Дихлор-3-окси-3-(*p*-хлорфенил)пропен-1. 10 г дихлорвинил-*p*-хлорфенилкетона, 12 г изопропилата алюминия и 60 мл изопропилового спирта нагреты с отгонкой ацетона. После окончания восстановления реакционная смесь осторожно разлагалась разбавленной серной кислотой. Продукт реакции экстрагирован хлороформом и высушен поташом. При перегонке в вакууме получено 8,1 г 1,1-дихлор-3-окси-3-(*p*-хлорфенил)-пропена-1 с т. кип. 142—143° (3 мм); n_D^{20} 1,5730; d_4^{20} 1,3999; найдено *MR* 55,90; вычислено *MR* 55,72

Найдено %: C 45,25; 45,36; H 2,90; 2,81
$C_9H_5Cl_3O$. Вычислено %: C 45,47; H 2,94

***p*-Хлоркоричная кислота.** При нагревании раствора 1,1-дихлор-3-окси 3-(*p*-хлорфенил)пропена-1 в уксусной кислоте, содержащей соляную кислоту, в течение часа получена с 92%-ным выходом *p*-хлоркоричная кислота с т. пл. 244—245° (из ледяной уксусной кислоты). Литературные данные [8]: т. пл. 242°.

1,1-Дихлор-3-окси-3-фенилбутен-1. К эфирному раствору фенилмагнийбромида (из 17 г бромбензола и 2,7 г магния в 40 мл эфира) прибавлено при охлаждении и перемешивании 13 г 1,1-дихлорбутен-1-она-3 в 15 мл эфира. Реакционная смесь нагрета 20 мин., охлаждена и разложена раствором хлористого аммония. Эфирный раствор высушен поташом. При перегонке в вакууме в токе азота получено 14,8 г (72% от теорет.) 1,1-дихлор-3-окси-3-фенилбутена-1 с т. кип. 106—107° (2 мм); n_D^{20} 1,5574; d_4^{20} 1,2567; найдено *MR* 55,65; вычислено *MR* 55,67

Найдено %: C 55,15; 55,32; H 4,81; 4,72
$C_{10}H_{10}Cl_2O$. Вычислено %: C 55,30; H 4,60

При стоянии раствора 12 г 1,1-дихлор-3-окси-3-фенилбутена-1 в смеси 175 мл ледяной уксусной кислоты, 100 мл воды и 12 мл концентрированной серной кислоты в течение ночи выделилось масло. Через 5 суток смесь разбавлена водой, масло экстрагировано хлороформом, хлороформенный экстракт промыт раствором соды. При перегонке в вакууме получено 10,1 г (92% от теорет.) 1,1-дихлор-3-фенилбутадиена-1,3 с т. кип. 86—87° (1,5 мм); n_D^{20} 1,5829; d_4^{20} 1,2048

Найдено %: C 60,48; 60,52; H 4,15; 4,21
$C_{10}H_8Cl_2$. Вычислено %: C 60,30; H 4,02

β-Метилкоричной кислоты не было обнаружено. 1,1-Дихлор-3-фенилбутадиен-1,3 при нагревании при 130—150° выделяет хлористый водород и образует с хорошим выходом соединение состава $C_{20}H_{15}Cl_3$ с т. кип. 208—210° (2 мм); т. пл. 132—133° (из петролейного эфира—бензола)

Найдено %: C 66,82; 66,82; H 4,32; 4,21
$C_{20}H_{15}Cl_3$. Вычислено %: C 66,40; H 4,15

Найдено: *M* 362 (криоскопически, в бензоле)
Вычислено: *M* 361,4

1,1-Дихлор-3-этокси-3-цианпропен-1. 62 г 1,1,3-трихлор-3-этоксипропена-1 и 40 г цианистой меди нагреты при перемешивании при 130—160° в течение 4 час. Реакционная смесь охлаждена, добавлен хлороформ и все перенесено в колбу Вюрца. Растворитель удален в небольшом вакууме, а затем отогнан от солей меди нитрил. При повторной перегонке получено 51 г 1,1-дихлор-3-этокси-3-цианпропена-1 с т. кип. 84—85° (8 мм); n_D^{20} 1,4642; d_4^{20} 1,2160; найдено *MR* 40,90; вычислено *MR* 40,64

Найдено %: N 7,56; 7,68
$C_6H_7Cl_2NO$. Вычислено %: N 7,77

Аналогичным образом из 1,1,3-трихлор-3-бутоксипропена-1 получен 1,1-дихлор-3-бутокси-3-цианпропен-1 с т. кип. 102—103° (5 мм); n_4^{20} 1,4635; d_4^{20} 1,1443; найдено *MR* 50,11; вычислено *MR* 49,87

Найдено %: N 6,85; 6,92
$C_8H_{11}Cl_2NO$. Вычислено %: N 6,73

α-Этокси-γ,γ-дихлорвинилуксусная кислота. Раствор 20 г 1,1-дихлор-3-этокси-3-цианпропена-1 в смеси 60 мл уксусной кислоты, 30 мл концентрированной соляной кислоты и 30 мл воды кипятился в течение 10 час. Затем в вакууме отогнана уксусная кислота. К остатку добавлено небольшое количество воды; выделившееся масло экстрагировано хлороформом. Получено 20 г α-этокси-γ,γ-дихлорвинилуксусной кислоты с т. кип. 114—115° (2 мм); n_D^{20} 1,4899; d_4^{20} 1,3445; найдено *MR* 42,71; вычислено *MR* 42,35

Найдено %: C 39,52; 39,54; H 4,41; 4,54
$C_6H_8Cl_2O_2$. Вычислено %: C 39,34; H 4,37

Фумаровой кислоты в продуктах гидролиза не найдено.

1,1-Дихлор-3-этокси-3-цианпропен-2. К 20 г 1,1-дихлор-3-этокси-3-цианпропена-1 добавлено несколько капель триэтиламина. Наблюдалось заметное разогревание смеси. На следующий день продукт реакции перегнан в вакууме. Получено 19 г 1,1-дихлор-3-этокси-3-цианпропена-2 с т. кип. 86° (10 мм); n_4^{20} 1,4797; d_4^{20} 1,2074. При повторном действии триэтиламина константы не изменились

Найдено %: N 7,62; 7,73
$C_6H_7Cl_2NO$. Вычислено %: N 7,77

Аналогичным образом 1,1-дихлор-3-бутокси-3-цианпропен-1 изомеризуется в 1,1-дихлор-3-бутокси-3-цианпропен-2 с т. кип. 96—97° (4 мм); n_D^{20} 1,4760; d_4^{20} 1,1347

Найдено %: N 6,72; 6,66
$C_8H_{11}Cl_2NO$. Вычислено %: N 6,73

β-Хлоракриловая кислота. Смесь 28 г 1,1-дихлор-3-этокси-3-цианпропена-2, 150 мл воды и 5 мл концентрированной соляной кислоты нагрета в течение 3 час. с обратным холодильником. Выделялся цианистый водород. После охлаждения раствор экстрагирован эфиром. Получено 12,2 г β-хлоракриловой кислоты с т. пл. 85—86° (из петролейного эфира). Литературные данные [9]; т. пл. 85—86°.

1,2-Дибром-3-окси-3-метилпентен-1. Получен с почти количественным выходом при бромировании метилэтилэтинилкарбинола в растворе четыреххлористого углерода при 35—40° при освещении; т. кип. 98—99° (7 мм); n_D^{20} 1,5380; d_4^{20} 1,7417; найдно *MR* 64,34; вычислено *MR* 64,50

Найдено %: C 27,82; 28,01; H 3,81; 3,71
$C_6H_{10}Br_2O$. Вычислено %: C 27,90; H 3,87

При стоянии в водно-спиртовой 10%-ной серной кислоте при комнатной температуре в течение 10 дней 1,2-дибром-3-окси-3-метилпентен-1 выделяется неизмененным.

При нагревании раствора 40 г 1,2-дибром-3-окси-3-метилпентена-1 в смеси 80 мл ледяной уксусной кислоты, 7 мл концентрированной соляной кислоты и 10 мл воды в течение 2 час. выделялось масло. После охлаждения реакционная смесь разбавлена водой и экстрагирована хлороформом. При фракционировании в вакууме получены две фракции: фракции I с т. кип. 43—45° (2 мм); n_D^{23} 1,5340—2,5417; 14,2 г; фракция II с т. кип. 59—60° (2 мм); 1,5590; 9,8 г. Фракция II является 1,2-дибром-

3-метилпентадиеном-1,3 (или изомером) с т. кип. 88—89° (7 мм); n_D^{20} 1,5641; d_4^{20} 1,6863

Найдено %: C 30,55; 30,25; H 3,37; 3,45
$C_6H_8Br_2$. Вычислено %: C 30,00 H 3,33

Фракция I представляет смесь продуктов, содержащую небольшое количество карбонильного соединения, так как образует 2,4-динитрофенилгидразон с т. пл. 194—197° (из ледяной CH_3COOH), не содержащий галоида.

1,2-Дибром-3-оксигексен-1. При бромировании 20 г 3-оксигексена-1 в 50 мл четыреххлористого углерода при 30° при освещении получено 26,3 г 1,2-дибром-3-оксигексена-1 с т. кип. 78—79° (1 мм); n_D^{20} 1,5380; d_4^{20} 1,7414; найдено *MR* 64,36; вычислено *MR* 64,50

Найдено %: C 28,11; 28,08; H 3,92; 3,98
$C_6H_{10}Br_2O$. Вычислено %: C 27,90; H 3,87

После стояния в течение недели при 20—25° с 10%-ной серной кислотой в водно-спиртовом растворе весь 1,2-дибром-3-оксигексен-1 выделен обратно; т. кип. 112—113° (8 мм); n_D^{20} 1,5385; альдегида не обнаружено.

1-Окси-1-(α,β-дибромвинил)циклогексан. Получался с почти количественным выходом при бромировании этинилциклогексанола в растворе четыреххлористого углерода при 45—50° при освещении; т. кип. 128—129° (5 мм); т. пл. 73—74° (из водного спирта).

Найдено %: C 33,66; 33,58; H 4,17; 4,12
$C_8H_{12}OBr_2$. Вычислено %: C 33,80; H 4,22

При нагревании раствора 37 г 1-окси-1-(α,β-дибромвинил)циклогексана в смеси 80 мл уксусной кислоты, 5 мл концентрированной соляной кислоты и 10 мл воды в течение часа выделяется масло. Реакционная смесь охлаждена, разбавлена водой и экстрагирована хлороформом. При фракционировании в вакууме получено 12,3 г фракции с т. кип. 87—90° (8 мм); n_D^{20} 1,5560; d_4^{20} 1,2915, содержащей небольшое количество карбонильного соединения, так как получен 2,4-динитрофенилгидразон с т. пл. 240—241° (из ледяной CH_3COOH), не содержащий галоида.

1,2-Дибром-3-ацетокси-3-фенилпропен-1. При присоединении 16 г брома к 17 г α-ацетоксифенилпропина в растворе четыреххлористого углерода получено 28 г 1,2-дибром-3-ацетокси-3-фенилпропена-1 с т. кип. 139—140° (1,5 мм); n_D^{20} 1,5752; d_4^{20} 1,6705; найдено *MR* 66,14; вычислено *MR* 60,01

Найдено %: C 39,67; 39,55; H 3,08; 3,12
$C_{11}H_{20}Br_2O_2$. Вычислено %: C 39,52; H 2,99

Бромирование α-оксифенилпропина проходит не совсем гладко, так как при реакции выделяется вода и бромистый водород.

α-Бромкоричный альдегид. Раствор 10 г 1,2-дибром-3-ацетокси-3-фенилпропена-1 в 40 мл уксусной кислоты, 3 мл концентрированной соляной кислоты и 5 мл воды нагревают в течение часа. При разбавлении водой охлажденной реакционной массы выделяется осадок α-бромкоричного альдегида; выход 5,8 г (92% от теорет.); т. пл. 70—71° (из спирта), оксим имеет т. пл. 135—136°.

1,2-Дихлор-3-окси-3-фенилпропен-1. Получен с небольшим выходом при хлорировании α-оксифенилпропина в растворе четыреххлористого углерода; т. кип. 105—106° (2 мм); n_D^{20} 1,5733; d_4^{20} 1,3238; найдено *MR* 50,56; вычислено *MR* 50,95

Найдено %: C 52,95; 52,98; H 3,68; 3,76
$C_9H_8Cl_2O$. Вычислено %: C 52,30; H 3,94

α-Хлоркоричный альдегид. Раствор 5 г 1,2-дихлор-3-окси-3-фенилпропена-1 в уксусной кислоте, содержащей соляную кислоту, нагрет в течение часа. Получено 3,2 г α-хлоркоричного альдегида; т. кип. 132—133° (9 мм); оксим имеет т. пл. 158—159°.

1,2-Дибром-3-окси-3-фенилбутен-1. Получен с почти количественным выходом при бромировании 3-окси-3-фенилбутина-1 в растворе четыреххлористого углерода при 45—55° при освещении; т. кип. 134—135° (2 мм); n_D^{20} 1,6061; d_4^{20} 1,7217; найдено *MR* 61,37; вычислено *MR* 61,37

Найдено %: C 39,01; 39,08; H 3,12; 3,09
$C_{10}H_{10}Br_2O$. Вычислено %: C 39,21; H 3,26

При нагревании в растворе уксусной кислоты в присутствии соляной кислоты 1,2-дибром-3-окси-3-фенилбутен-1 не образует соответствующего альдегида.

1,2-Дибром-3-окси-3,3-дифенилпропен-1. Дифенилэтинилкарбинол получен действием ацетиленида натрия в жидком аммиаке на бензофенон. Дифенилэтинилкарбинол при обработке 2,4-динитрофенилгидразином в присутствии серной кислоты в спиртовом растворе почти количественно образует 2,4-динитрофенилгидразон β-фенилкоричного альдегида с т. пл. 196—197° (из уксусной кислоты).

К раствору 5 г дифенилэтинилкарбинола в 30 мл четыреххлористого углерода при 50—60° и освещении прибавлено 4 г брома в 10 мл четыреххлористого углерода. Затем раствор кипятился в течение часа при освещении, охлажден и промыт раствором соды. После отгонки растворителя остается твердое вещество. Выход 1,2-дибром-3-окси-3,3-дифенилпропена-1 8 г; т. пл. 112—113° (из бензола—петролейного эфира)

Найдено %: C 49,39; 49,30; H 3,29; 3,40
$C_{15}H_{12}Br_2O$. Вычислено %: C 49,20; H 3,28

При обработке 1,2-дибром-3-окси-3,3-дифенилпропена-1 2,4-динитрофенилгидразином в присутствии серной кислоты в спиртовом растворе получен 2,4-динитрофенилгидразон α-бром-β-фенилкоричного альдегида с т. пл. 245—246° (из уксусной кислоты)

Найдено %: N 11,90; 11,74
$C_{21}H_{15}BrN_4O_4$. Вычислено %: N 11,98

При прибавлении концентрированной соляной кислоты к горячему раствору 1,2-дибром-3-окси-3,3-дифенилпропена-1 в уксусной кислоте через несколько минут выпадал кристаллический осадок 1,2-дибром-3-хлор-3,3-дифенилпропена-1 с т. пл. 137—138° (из уксусной кислоты)

Найдено %: C 46,15; 46,19; H 2,87; 2,97
$C_{15}H_{11}Br_2Cl$. Вычислено %: C 46,50; H 2,85

Аналогично при действии бромистоводородной кислоты получен 1,2,3-трибром-3,3-дифенилпропен-1 с т. пл. 152—153° (из уксусной кислоты)

Найдено %: C 41,98; 42,90; H 2,53; 2,46
$C_{15}H_{11}Br_3$. Вычислено %: C 41,76; H 2,55

1,2-Дибром-3-фенилинден. К теплому раствору 5 г 1,2-дибром-3-окси-3,3-дифенилпропена-1 в 20 мл уксусной кислоты прибавлено несколько капель 70%-ной хлорной кислоты и смесь нагрета несколько минут при 105—110°. При охлаждении выпадал кристаллический осадок 1,2-дибром-3-фенилиндена, выход 3,2 г; т. пл. 82—83° (из спирта).

Найдено %: C 51,17; 51,19; H 3,00; 3,06; Br 45,72
$C_{15}H_{10}Br_2$. Вычислено %: C 51,42; H 2,86; Br 45,71

При кипячении в течение нескольких часов раствора 1,2,3-трибром-3,3-дифенилпропена в 90%-ной уксусной кислоте также получен 1,2-дибром-

3-фенилинден с т. пл. 82—83° (из спирта). 1,2-Дибром-3-фенилинден не дает депрессии температуры плавления смешанной пробы с предыдущим образцом.

При окислении 2,2 г 1,2-дибром-3-фенилиндена перманганатом калия (3,2 г) в водно-ацетоновом растворе в присутствии окиси магния при комнатной температуре получено 0,8 г *о*-карбоксибензофенона с т. пл. 127—128° (из бензола). *о*-Карбоксибензофенон не дат депресии температуры плавления смешанной пробы с *о*-карбоксибензофеноном, полученым из фталевого ангидрида и бензола.

1,1,2,-Трихлор-3-окси-3-фенилпропен-1. 15 г трихлорвинилфенилкетона, 16 г изопропилата алюминия в 50 мл изопропилового спирта нагреты в течение 5 час. с отгонкой ацетона. Реакционная смесь осторожно разлагалась разбавленной серной кислотой и экстрагирована хлороформом. При перегонке в вакууме получено 13,2 г 1,1,2-трихлор-3-окси-3-фенилпропена-1 с т. кип. 112—113° (1,5 мм); n_D^{20} 1,5820; d_4^{20} 1,4225; найдено *MR* 55,72; вычислено *MR* 55,72

Найдено %: C 45,72; 45,69; H 2,98; 3,09
$C_9H_7Cl_3O$. Вычислено %: C 45,47; H 2,94

α-Хлоркоричная кислота. При нагревании 5 г 1,1,2-трихлор-3-окси-3-фенилпропена в растворе уксусной кислоты в присутствии соляной кислоты в течение 4 час. получено 0,1 г α-хлоркоричной кислоты с т. пл. 139—140° (из петролейного эфира). При нагревании в течение 25 час. выход α-хлоркоричной кислоты составляет 75%.

ВЫВОДЫ

Изучена возможность аллильной аниопотропной перегруппировки в системах RR'C(OH)CH = CX_2, RR'C(OH)CX = CHX и RR'C(OH)CX = CX_2, где X — галоид, и показано, что в случае алкильных заместителей перегруппировка не происходит.

2. Показано, что в указанных выше системах перегруппировка наступает в случае, когда R=Ar, а R'=H.

3. Найдено, что CCl_2=CH — CH(OC_2H_5)CN не подвергается аллильной анионотропной перегруппировке, а легко претерпевает аллильную прототропную перегруппировку под действием триэтиламина.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
5.V.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. E. R. Jones, B. C. Weedon, J Chem. Soc. 1946, 937.
2. J. H. Heilbion, E. R. Jones, H. Julia, J. Chem. Soc. 1949, 1430.
3. H. Julia, Ann. Chim. (12), 5, 595 (1950).
4. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина и В. И. Фирстов, ДАН 78, 717 (1950).
5. A. Kirrmann, R. Jacob, Bull. Soc. chim. (5), 7, 586 (1940).
6. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина и Л. И. Захаркин, ДАН 99, 781 (1954).
7. А. Н. Несмеянов, Л. И. Захаркин, В. Н. Кост и Р. Х. Фрейдлина, Изв. АН СССР, ОХН 1954, 604.
8. S. Gabriel, M. Herzberg, Ber. 16, 2039 (1883).
9. H. J. Backer, A. E. Beute, Rec. trav. chim. 54, 167 (1935).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 3

Б. М. МИХАЙЛОВ и П. М. АРОНОВИЧ

БОРОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

СООБЩЕНИЕ 5. ПОЛУЧЕНИЕ ИЗОБУТИЛОВЫХ ЭФИРОВ ФЕНИЛБОРНОЙ И ДИФЕНИЛБОРНОЙ КИСЛОТ ПРИ ПОМОЩИ ФЕНИЛЛИТИЯ

В одном из наших сообщений [1] были описаны реакции фениллития с изобутиловыми эфирами борной и фенилборной кислот, приводящие к образованию комплексных солей—фенилтриизобутоксиборлития и дифенилдиизобутоксиборлития. Дальнейшее изучение этих реакций показало, что они могут служить для получения фенилборной кислоты (или ее эфира) и эфира дифенилборной кислоты.

Оказалось, что фенилтриизобутоксиборлитий (I) при действии минеральных кислот превращается, как и следовало ожидать, в фенилборную кислоту, но наряду с ней в незначительном количестве (8%) образуется борная кислота. Очевидно, фенилтриизобутоксибрениевая кислота (II), возникающая из литиевой соли (I), претерпевает распад с выделением спирта или бензола и образованием соответственно эфиров фенилборной или борной кислот, далее гидролизующихся в кислоты:

$$B(OC_4H_9)_3 + C_6H_5Li \longrightarrow [C_6H_5B(OC_4H_9)_3]^- Li^+ \quad (I)$$

$$\xrightarrow{HCl + H_2O} [C_6H_5B(OC_4H_9)_3]^- H_3O^+ \quad (II)$$

$$\xrightarrow[90\%]{-C_4H_9OH} C_6H_5B(OC_4H_9)_2 \qquad \xrightarrow[8\%]{-C_6H_6} B(OC_4H_9)_3$$

При непосредственной обработке соляной кислотой продуктов реакции между фениллитием и триизобутиловым эфиром борной кислоты можно получить, не выделяя соль (I) в индивидуальном состоянии, фенилборную кислоту с выходом в 82%. Если же на реакционную массу действовать сухим хлористым водородом, то удается выделить с хорошим выходом диизобутиловый эфир фенилборной кислоты.

Синтез эфира арилборной кислоты из триалкилбората и литийароматического соединения, происходящего через стадию образования комплексной борениевой соли, наводит на мысль, что и реакция между алкилборатами и магнийорганическими соединениями протекает по аналогичному механизму, а не является реакцией двойного обмена, как это было принято считать до сих пор:

$$B(OAlk)_3 + RMgX \rightarrow RB(OAlk)_2 + AlkOMgX.$$

Синтез эфиров замещенных борных кислот при помощи соединений Гриньяра следует тогда выразить следующей схемой:

$$B(OAlk)_3 + RMgX \rightarrow [RB(OAlk)_3]^- MgX^+ \rightarrow [RB(OAlk)_3]^- H_3O^+ \rightarrow RB(OAlk)_2$$

Дифенилдиизобутоксиборлитий (III) резко отличается по своим свойствам от борениевой соли (I). Необходимый для исследования комплекс (III) готовился в данной работе присоединением изобутилата лития к изобутиловому эфиру дифенилборной кислоты, получаемому действием фенилмагнийбромида на триизобутилборат [2]

$$(C_6H_5)_2BOC_4H_9 + C_4H_9OLi \rightarrow [(C_6H_5)_2B(OC_4H_9)_2]^- Li^+ \qquad (III)$$

Этот способ обеспечивает получение индивидуальной борениевой соли (III) с хорошим выходом.

При действии разбавленной соляной кислоты на водный раствор дифенилдиизобутоксиборлития (III) получается смесь эфира дифенилборной кислоты (28%) и фенилборной кислоты, со значительным преобладанием последней (62%). Те же результаты были получены при разложении соляной кислотой продуктов реакции между фениллитием и изобутиловым эфиром фенилборной кислоты, без выделения в индивидуальном виде промежуточного комплексного соединения — борениевой соли (III). Таким образом, образующаяся при подкислении соли (III) дифенилдиизобутоксиборениевая кислота (IV) распадается, подобно кислоте (II), как с выделением спирта, так и бензола, но в данном случае второе направление распада оказывается превалирующим:

$$[(C_6H_5)_2B(OC_4H_9)_2]^- Li^+ \xrightarrow{HCl + H_2O} [(C_6H_5)_2B(OC_4H_9)_2]^- H_3O^+ \qquad (IV)$$

$$\xrightarrow[28\%]{-C_4H_9OH} (C_6H_5)_2BOC_4H_9 \qquad \xrightarrow[62\%]{-C_6H_6} C_6H_5B(OC_4H_9)_2$$

Замена в кислоте (II) одной изобутоксильной группы на фенильную приводит, следовательно, к глубокому изменению свойств кислоты. Если фенилтриизобутоксиборениевая кислота (II) претерпевает разложение в полном соответствии с относительно большей электроотрицательностью изобутоксильного радикала, его большей склонности по сравнению с фенилом отщепляться в виде иона, то от аниона дифенилдиизобутоксиборениевой кислоты (IV) с большей легкостью отщепляется в виде иона менее электроотрицательный фенил.

С целью изучения влияния среды на распад дифенилдиизобутоксибор-аниона были проведены опыты по действию сухого хлористого водорода на комплексную соль (III). Оказалось, что в этих условиях соль (II) главным образом превращается в эфир дифенилборной кислоты (с выходом 82%), тогда как эфира фенилборной кислоты получается только 5%.

$$[(C_6H_5)_2B(OC_4H_9)_2]^- Li^+ \xrightarrow{HCl} [(C_6H_5)_2B(OC_4H_9)_2]^- H^+ \qquad (V)$$

$$\xrightarrow[82\%]{-C_4H_9OH} (C_6H_5)_2BOC_4H_9 \qquad \xrightarrow[5\%]{-C_6H_6} C_6H_5B(OC_4H_9)_2$$

Замена в дифенилборениевой кислоте (IV) иона оксония на протон (кислота V) оказывает, таким образом, резкое влияние на характер ее распада.

Метод разложения борениевой соли (III) сухим хлористым водородом имеет препаративное значение. Разлагая таким путем продукты реакции между фениллитием и эфиром фенилборной кислоты, можно получить, не прибегая к выделению соли (III) в индивидуальном виде, эфир дифенилборной кислоты с выходом 70% от теории.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Действие соляной кислоты на фенилтриизобутоксиборлитий

К раствору 6,28 г (0,02 мол.) фенилтриизобутоксиборлития (полученного присоединением изобутилата лития к диизобутиловому эфиру фенилборной кислоты [1]) в 10 мл воды прибавляли 3 мл 30%-ной соляной кислоты и смесь обрабатывали четыре раза эфиром. От эфирных экстрактов отгоняли растворитель, к раствору добавляли 15 мл воды и отгоняли изобутиловый спирт с водой. По охлаждении остатка фенилборную кислоту отфильтровывали и высушивали; вес ее равен 1,97 г. Из фильтрата извлекали эфиром еще 0,22 г фенилборной кислоты. Общий выход фенилборной кислоты составлял 90%; температура плавления неочищенной кислоты 207—210°.

К водному раствору добавляли щелочь до слабо щелочной реакции, и жидкость выпаривали до объема ~10 мл. К остатку добавляли 20 мл метилового спирта, точно нейтрализовали кислотой и прибавляли 2 г сулемы. Реакция остается нейтральной, что указывает на отсутствие фенилборной кислоты. После добавления избытка маннита оттитровывали борную кислоту щелочью. Найдено 0,097 г борной кислоты, т. е. 7,8% теорет.

Фенилборная кислота и ее изобутиловый эфир

К охлажденному до —5° раствору фениллития, полученному из 17,3 г (0,11 мол.) бромбензола, 1,6 г лития и 175 мл эфира, прибавляли при механическом перемешивании раствор 23 г (0,1 мол.) триизобутилового эфира борной кислоты в 50 мл эфира, при одновременном постепенном снижении температуры. Основную часть смеси прибавляли при температуре ниже —50°; продолжительность прибавления — 30—40 мин. Реакционную массу перемешивали 5 час. при —70° и оставляли в охлаждающей бане. На другой день смесь подкисляли 20%-ной соляной кислотой, отделяли эфирный раствор, водный слой дважды обрабатывали эфиром и от объединенных эфирных растворов отгоняли растворитель. К остатку прибавляли 50 мл воды и отгоняли изобутиловый спирт с водой. По охлаждении остатка фенилборную кислоту отфильтровывали и высушивали. Выход составлял 10 г, т. е. 82% от теорет.; температура плавления неочищенной кислоты 208—212°.

Для получения изобутилового эфира фенилборной кислоты реакцию проводили так же, как описано выше, но реакционную массу насыщали сухим хлористым водородом, отгоняли эфир, отфильтровывали осадок и промывали его бензолом. После отгонки от фильтрата изобутилового спирта и бензола остаток подвергали фракционированной перегонке. Получено 16 г (68%) эфира с т. кип. 116—117° (5 мм); d_4^{20} 0,9243

Найдено %: C_6H_5 32,78; B 4,52
$C_6H_5B(OC_4H_9)_2$. Вычислено %: C_6H_5 32,93; B 4,62

Дифенилдиизобутоксиборлитий

К 77 мл (0,1 мол.) 1,3 н. бензольного раствора бутиллития приливали в атмосфере сухого азота, при охлаждении ледяной водой и механическом перемешивании, 11,5 мл (0,125 мол.) абсолютного изобутилового спирта. К полученному прозрачному раствору изобутилата лития прибавляли в течение 30 мин., также при охлаждении ледяной водой, 26,2 г (0,11 мол.) изобутилового эфира дифенилборной кислоты, разбавленного 50 мл. эфира. Полученный раствор перемешивали 3 часа при 0° и отгоняли растворители в вакууме, в токе азота. Когда масса становилась густой, капил-

ляр поднимали и пропускали азот над смесью, нагревая колбу на кипящей водяной бане. После полной отгонки растворителей остаток размешивали с 50 мл н. гексана и фильтровали. Осадок промывали на воронке 40 мл. н. гексана и высушивали в вакууме. Выход дифенилдиизобутоксиборлития 24,8 г, т. е. 78% от теорет.

Найдено %: Li 2,24; C_6H_5 48,27; B 3,32
$(C_6H_5)_2B(OC_4H_9)_2Li$. Вычислено %: Li 2,18; C_6H_5 48,46; B 3,40

Действие соляной кислоты на дифенилдиизобутоксиборлитий

15,9 (0,05 мол.) дифенилдиизобутоксиборлития растворяли в 50 мл эфира и прибавляли при охлаждении ледяной водой и перемешивании 20%-ную соляную кислоту до кислой реакции. Эфирный слой отделяли, водный слой дважды обрабатывали эфиром и от эфирных растворов отгоняли эфир и изобутиловый спирт. Остаток размешивали с 20 мл изопентана, фильтровали; осадок фенилборной кислоты промывали изопентаном и высушивали. Получено 3,2 г кислоты. От фильтрата отгоняли изопентан и остаток перегоняли в вакууме. Получено 3,3 г изобутилового эфира дифенилборной кислоты [т. кип. 142—145° (6 мм)], что составляет 27,8% от теорет. В колбе остается 0,6 г фенилборной кислоты. Общий выход фенилборной кислоты 62,3% от теорет.

Действие хлористого водорода на дифенилдиизобутоксиборлитий

В раствор 15,9 г (0,05 мол.) дифенилдиизобутоксиборлития в 50 мл эфира пропускали в течение часа сухой хлористый водород, после чего отгоняли эфир. Осадок хлористого лития отфильтровывали и промывали бензолом. Перегонкой фильтрата выделяли 10,3 г фракции, кипящей при 152—154° (8 мм)

Найдено %: C_6H_5 63,0; B 4,51

Расчет показывает, что смесь содержит 0,57 г $C_6H_5B(OC_4H_9)_2$ и 9,73 г $(C_6H_5)_2BOC_4H_9$. Таким образом, выход диизобутилового эфира фенилборной кислоты составляет 4,9%, а выход изобутилового эфира дифенилборной кислоты — 81,7% от теорет.

Действие фениллития на диизобутиловый эфир фенилборной кислоты

а) **Разложение соляной кислотой.** К эфирному раствору фениллития, полученному из 17,3 г (0,11 мол.) бромбензола, 1,6 г лития и 175 мл эфира, прибавляли 23,4 г (0,1 мол.) диизобутилового эфира фенилборной кислоты в условиях, описанных выше при получении фенилборной кислоты. Полученный прозрачный раствор подкисляли 20%-ной соляной кислотой. После отгонки эфира и изобутилового спирта остаток фракционировали в вакууме при помощи колонки: фракция I [(0,9 г, т. кип. 112—115° (6 мм)] представляет собой смесь дифенила с небольшим количеством диизобутилового эфира фенилборной кислоты; фракция II [2,9 г, т. кип. 117—119° (6 мм)] является диизобутиловым эфиром фенилборной кислоты; фракция III [т. кип. 143—144° (6 мм)] — изобутиловый эфир дифенилборной кислоты. Выход последнего равен 6,2 г, или 26,1% от теорет. Остаток в колбе (5,8 г) представляет фенилборную кислоту. Суммарный выход фенилборной кислоты и ее эфира составляет 60,2% от теорет.

б) **Разложение хлористым водородом.** Реакцию между эквимолекулярными количествами диизобутилового эфира фенилборной кислоты и фениллития проводили, как описано выше. Реакционную массу насыщали хлористым водородом, эфир отгоняли, хлористый литий отфильтровывали и осадок промывали бензолом. От фильтрата отгоняли бензол и изобути-

ловый спирт и остаток фракционировали в вакууме. Получено 1,91 г фракции I, кипящей до 152° (8 мм), и 16,97 г фракции II с т. кип. 153—155° (8 мм).

Фракция I. Найдено %: C_6H_5 38,60; В 2,93
Фракция II. Найдено %: C_6H_5 62,59; В 4,53

$C_6H_5B(OC_4H_9)_2$. Вычислено %: C_6H_5 32,93; В 4,62
$(C_6H_5)_2BOC_4H_9$. Вычислено %: C_6H_5 64,75; В 4,54

Расчетом определяют, что фракция I содержит 0,1 г диизобутилового эфира фенилборной кислоты и 1,1 г изобутилового эфира дифенилборной кислоты. Остальное является дифенилом. Фракция II содержит 1,2 г $C_6H_5B(OC_4H_9)_2$ и 15,73 г $(C_6H_5)_2BOC_4H_9$.

Таким образом, выход диизобутилового эфира фенилборной кислоты составляет 1,3 г, или 5,5% от теорет., а выход изобутилового эфира дифенилборной кислоты равен 16,9 г, или 71% от теорет. Анализы проводили по методу Виттига с сотрудниками [3]. Все операции с фениллитием проводили в атмосфере сухого азота, а выделение комплексных соединений — в отсутствие влаги.

ВЫВОДЫ

1. При действии соляной кислоты на фенилтриизобутоксиборлитий образуются фенилборная кислота и небольшое количество борной кислоты.

2. При действии соляной кислоты на дифенилдиизобутоксиборлитий получается главным образом фенилборная кислота и в меньшем количестве — эфир дифенилборной кислоты. При разложении дифенилдиизобутоксиборлития хлористым водородом образуется почти исключительно эфир дифенилборной кислоты.

3. При реакции триизобутилового эфира борной кислоты с фениллитием выход фенилборной кислоты составляет 82%.

4. Реакция диизобутилового эфира фенилборной кислоты с фениллитием с последующим разложением продуктов реакции хлористым водородом приводит к получению изобутилового эфира дифенилборной кислоты с 70%-ным выходом.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
3.V.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. М. Михайлов, и П. М. Аронович, ДАН 98, № 5, 791 (1954).
2. Б. М. Михайлов, и В. А. Вавер, ДАН 102, 531 (1955).
3. G. Wittig, G. Keicher, A. Rückert, P. Raff, Ann. 569, 110 (1949).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 3

Т. Я. МЕДВЕДЬ и М. И. КАБАЧНИК

АЦИЛИРОВАНИЕ АМИНОАЛКИЛФОСФИНОВЫХ И АМИНОАЛКИЛТИОФОСФИНОВЫХ КИСЛОТ ХЛОРУГОЛЬНЫМИ ЭФИРАМИ

В последнее время производные карбаминовых кислот привлекают внимание исследователей из-за наличия физиологической активности, часто весьма специфической. Представлялось интересным синтезировать эфиры карбаминовых кислот, содержащих в алкильном радикале, связанном с амидной группой, различные фосфорсодержащие группировки. Подобного рода вещества можно было легко получить, исходя из аминоалкилфосфиновых кислот [1] или их эфиров и проводя их ацилирование хлоругольными эфирами.

Ацилирование как свободных аминоалкилфосфиновых кислот, так и их эфиров хлорангидридами или ангидридами карбоновых кислот было изучено нами ранее [2]. По сравнению с обычными аминокарбоновыми кислотами они ацилируются несколько труднее, но все же достаточно легко. Мы нашли, что хлоругольные эфиры также легко реагируют с эфирами аминоалкилфосфиновых и аминоалкилтиофосфиновых кислот. При проведении реакции в среде бензола в присутствии избытка пиридина фосфорная группировка не затрагивается и образуются соответствующие производные карбаминовой кислоты:

$$\begin{matrix} & & O\ (\text{или } S) \\ & & \| \\ R' & & P(OR''')_2 \\ & \diagdown\ \diagup & \\ & C & \\ & \diagup\ \diagdown & \\ R'' & & NH_2 \end{matrix} + ClCOOR + C_5H_5N = \begin{matrix} & & O\ (\text{или } S) \\ & & \| \\ R' & & P(OR''')_2 \\ & \diagdown\ \diagup & \\ & C & \\ & \diagup\ \diagdown & \\ R'' & & NHCOOR \end{matrix} + C_5H_5NHCl$$

Через несколько минут после прибавления хлоругольного эфира к смеси аминоалкилфосфинового или тиофосфинового эфира, пиридина и бензола начинается выделение хлоргидрата пиридина, постепенно кристаллизующегося. Для завершения реакции смесь, если нужно, нагревается 20—30 мин. до 60—70°; после удаления избытка пиридина и хлоргидрата пиридина промывкой водой, сушки бензольного раствора, отгонки растворителя и последующей перегонки в вакууме получаются эфиры карбэтоксиаминоалкилфосфиновых кислот со средним выходом 40—60%. Константы полученных веществ приведены в таблице.

Свободные аминоалкилфосфиновые кислоты, как мы установили на одном примере, также алкилируются хлоругольными эфирами, но при этом реакция проводится в условиях Шоттен-Баумана.

Все полученные уретаны хорошо растворяются в спирте, эфире, бензоле и других органических растворителях, но не растворяются в воде, за исключением № 1 и 2, которые растворимы в воде.

Исходные эфиры аминоалкилфосфиновых и аминоалкилтиофосфиновых кислот были описаны нами ранее [1]. В настоящей работе получен также этиловый эфир аминобензилтиофосфиновой кислоты, который раньше

Таблица

№ по пор.	Формула вещества	Т. кип. в °С (*p* в мм рт. ст.)	Т. пл. в °С	n_D^{20}	d_4^{20}	*MR* найдено	*MR* вычислено
1	$(CH_3)_2C(PO(C_2H_5)_2)(NHCOOCH_3)$	104 (2)	—	1,4505	1,1507	59,2	59,9
2	$(CH_3)_2C(PO(OC_2H_5)_2)(NHCOOC_2H_5)$	127—128 (3)	—	1,4497	1,1154	64,4	64,5
3	$(CH_3)_2C(PO(OC_2H_5)_2)(NHCOOC_4H_9\text{-}i)$	137—138 (3)	58—59	—	—	—	—
4	$C_6H_5CH(PO(OC_2H_5)_2)(NHCOOCH_3)$	— —	104—106	—	—	—	—
5	$C_6H_5CH(PO(OC_2H_5)_2)(NHCOOC_2H_5)$	— —	68—69	—	—	—	—
6	$C_6H_5CH(PO(OC_2H_5)_2)(NHCOOC_4H_9\text{-}i)$	179 (3)	45—46	—	—	—	—
7	$(CH_3)_2C(PS(OC_2H_5)_2)(NHCOOC_2H_5)$	107—108 (3)	—	1,4788	1,1147	72,0	71,9
8	$(CH_3)_2C(PS(OC_2H_5)_2)(NHCOOC_4H_9\text{-}i)$	120—123 (3)	—	1,4747	1,0792	81,2	81,2
9	$C_6H_5CH(PS(OC_2H_5)_2)(NHCOOC_2H_5)$	160 (3)	49—50	—	—	—	—
10	$C_6H_5CH(PS(OC_2H_5)_2)(NHCOOC_4H_9\text{-}i)$	158—160 (2)	—	1,5197	1,1308	96,6	96,1
11	$C_6H_5CH(PS(OC_2H_5)_2)(NH_2)$	129—130 (3)	—	1,5473	1,1478	71,6	71,2

был описан нами только в виде пикрата. Эфир легко выделяется из пикрата щелочью и затем извлекается из щелочного раствора эфиром. Константы его также приведены в таблице под № 11.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Этиловый эфир α-[N-карбметоксиамино]изопропилфосфиновой кислоты. К смеси из 1,95 г этилового эфира α-аминоизопропилфосфиновой кислоты, 15 мл пиридина и 30 мл бензола было прибавлено по каплям 1,2 г метилового эфира хлоругольной кислоты. Реакция проводилась при температуре 2 — 3°. По мере прибавления хлоругольного эфира на стенках колбы начали осаждаться кристаллы хлоргидрата пиридина; когда дальнейшее выделение кристаллов прекратилось, они были отделены от раствора; к раствору прибавлен равный объем воды, и смесь энергично встряхивалась; затем бензольный слой был отделен, а водный еще раз проэкстрагирован 10 мл свежего бензола. Бензольные слои были объединены, промыты 5%-ным раствором соды и высушены сульфатом натрия. Затем бензол был отогнан, а остаток перегнан в вакууме.

Получено 0,54 г сиропообразной, прозрачной жидкости желтоватого цвета. Температура кипения 104°(2 мм); n_D^{20} 1,4505; d_4^{20} 1,1507; найдено *MR* 59,2; вычислено *MR* 59,9; выход 21,3%. Вещество растворимо в воде, спирте, эфире и других органических растворителях.

Найдено %: N 5,2; 5,4; P 12,1; 12,0
$C_9H_{20}NPO_5$. Вычислено %: N 5,5; P 12,2

2. Этиловый эфир α-[N-карбэтоксиамино]изопропилфосфиновой кислоты. Получен из смеси 5,85 г этилового эфира аминоизопропилфосфиновой кислоты, 15 мл пиридина, 30 мл бензола и 5,1 г этилового эфира хлоругольной кислоты. Реакция проводилась при 5 — 8°. Дальнейшая методика та же, что и в предыдущем опыте. Получено 5,65 г вещества; т. кип. 127—128° (3 мм); n_D^{20} 1,4497; d_4^{20} 1,1154; найдено *MR* 64,4; вычислено *MR* 64,5; выход 70,5%. Вещество растворимо в воде, спирте, эфире и других органических растворителях.

Найдено %: C 45,1; 45,2; H 8,3; 8,5; N 5,2; 5,2 P 11,4; 11,4
$C_{10}H_{22}NPO_4$. Вычислено %: C 44,9; H 8,3; N 5,2; P 11,6

3. Этиловый эфир α-[N-карбутоксиамино]изопропилфосфиновой кислоты. Получен из смеси 1,95 г этилового эфира α-аминоизопропилфосфиновой кислоты, 15 мл пиридина, 30 мл бензола и 1,75 г изобутилового эфира хлоругольной кислоты после нагревания в течение 30 мин. на бане с температурой 50—60°. Дальнейшая обработка реакционной смеси такая же, как и в предыдущих опытах. Получено 1,9 г вещества; т. кип. 137—138° (3 мм); выход 64%. После перегонки вещество закристаллизовалось; т. пл. 58—59°. Вещество не растворимо в воде, хорошо растворяется в спирте, эфире и других органических растворителях.

Найдено %: C 49,0; 49 2; H 8,7; 8,7; N 4,8; 4,8; P 10,3; 10,4
$C_{12}H_{26}NPO_5$. Вычислено %: C 48,8; H 8,8; N 4,7; P 10,5

4. Этиловый эфир α-[N-карбметоксиамино]бензилфосфиновой кислоты. Получен из 0,85 г этилового эфира α-аминобензилфосфиновой кислоты, 5 мл пиридина, 10 мл бензола и 0,4 г метилового эфира хлоругольной кислоты. Получено 0,4 г (выход 38%) бесцветного вещества, перекристаллизованного из серного эфира; т. пл. 104—106°. Вещество не растворяется в воде, хорошо растворяется в органических растворителях.

Найдено %: C 52,2; 52,2; H 6,8; 7,0; P 10,5; 10,2
$C_{13}H_{20}NPO_5$. Вычислено %: C 51,8; H 6,7; P 10,3

5. Этиловый эфир α-[N-карбэтоксиамино]бензилфосфиновой кислоты. Получен из смеси 1,2 г этилового эфира α-аминобензилфосфи-

новой кислоты, 7,5 мл пиридина, 15 мл бензола и 0,75 г этилового эфира хлоругольной кислоты. Дальнейшая методика такая же, как и в предыдущих опытах. Остаток после отгонки бензола был перекристаллизован из серного эфира. Получено 0,95 г бесцветного кристаллического вещества с т. пл. 68—69°, выход 61%. Вещество не растворяется в воде, хорошо растворяется в спирте, эфире и других органических растворителях.

Найдено %: C 53,5; 53,5; H 7,1; 7,3; N 4,3; 4,3; P 9,4; 9,4
$C_{14}H_{22}NPO_5$. Вычислено %: C 53,3; H 7,0; N 4,4 P 9,8

6. Этиловый эфир α-[N-карбутоксиамино]бензилфосфиновой кислоты. Получен из смеси 1,2 г этилового эфира α-аминобензилфосфиновой кислоты, 7,5 мл пиридина, 15 мл бензола и 0,87 г изобутилового эфира хлоругольной кислоты, так же, как и в предыдущих опытах. Получено 0,85 г сиропообразной бесцветной жидкости с т. кип. 179° (3 мм); выход 50%. После перегонки вещество закристаллизовывалось; т. пл. 45—46°; оно не растворимо в воде, хорошо растворяется в спирте, эфире и других растворителях.

Найдено %: C 56,1; 55,9; H 7,6; 7,6; N 3,9; 4,0; P 8,7; 8,9
$C_{16}H_{22}NPO_5$. Вычислено %: C 56,0; H 7,6; N 4,1 P 9,0

7. Этиловый эфир α-[N-карбэтоксиамино]изопропилтиофосфиновой кислоты. К смеси 2,1 г этилового эфира α-аминоизопропилтиофосфиновой кислоты, 15 мл пиридина и 30 мл бензола было прибавлено по каплям 1,5 г этилового эфира хлоругольной кислоты. Температура реакционной смеси при этом поднялась с 18 до 27°, и на стенках колбы началось постепенное осаждение кристаллов хлоргидрата пиридина. Затем смесь нагревалась полчаса на бане при 50—60°. После охлаждения жидкость была отделена от кристаллов и промыта равным количеством воды. Водный раствор был экстрагирован свежей порцией бензола. Бензольные растворы были объединены, промыты 5%-ным раствором соды и водой и сушились над сульфатом натрия. Остаток после отгонки бензола был перегнан в вакууме. Получено 1,6 г бесцветной прозрачной жидкости с т. кип. 107—108° (3 мм); n_D^{20} 1,4788; d_4^{20} 1,1147; найдено *MR* 72,0; вычислено *MR* 72,0; выход 57%. Вещество не растворяется в воде, легко растворяется в органических растворителях.

Найдено %: C 42,1; 42,0; H 7,6; 7,6; N 4,7; 4,6; P 11,0; 11,31; S 11,3; 11,5
$C_{10}H_{22}NPSO_4$. Вычислено %: C 42,4; H 7,8; N 4,9; P 10,9; S 11,3

8. Этиловый эфир α-[N-карбутоксиамино]изопропилтиофосфиновой кислоты. Получен из смеси 2,1 г этилового эфира α-аминоизопропилтиофосфиновой кислоты, 15 мл пиридина, 30 мл бензола и 1,75 г изобутилового эфира хлоругольной кислоты, так же, как в предыдущем опыте. Получено 1,71 г бесцветной прозрачной жидкости; т. кип. 120—123° (3 мм); n_D^{20} 1,4747; d_4^{20} 1,0792; найдено *MR* 81,2; вычислено *MR* 81,2; выход 55%

Найдено %: C 46,4; 46,2; H 8,2; 8,2; N 4,3; 4,3; P 9,3; 9,8; S 10,3; 10,4
$C_{12}H_{26}NPSO_4$. Вычислено %: C 46,3; H 8,4; N 4,5; P 9,9; S 10,3

9. Этиловый эфир α-[N-карбэтоксиамино]бензилтиофосфиновой кислоты. Получен из смеси 1,3 г этилового эфира α-аминобензилтиофосфиновой кислоты, 7,5 мл пиридина, 15 мл бензола и 0,75 г этилового эфира хлоругольной кислоты, так же, как и в предыдущих опытах. Получен 1 г вещества с т. кип. 160° (3 мм); т. пл. 49—50°; выход 60%. Вещество не растворимо в воде, хорошо растворяется в спирте, эфире и других органических растворителях

Найдено %: C 51,2; 51,0; H 6,8; 6,8; N 3,9; 3,7; P 9,2; 9,2; S 10,1; 10,2
$C_{14}H_{22}NPSO_4$. Вычислено %: C 50,7; H 6,7; N 4,2; P 9,4; S 9,7

10. Этиловый эфир α-[N-карбутоксиамино]бензилтиофосфиновой кислоты. Получен из смеси 0,54 г этилового эфира α-аминобензилтиофосфиновой кислоты, 3 мл пиридина, 6 мл бензола и 0,36 г изобутилового эфира хлоругольной кислоты, так же, как в предыдущих опытах. Получено 0,22 г бесцветной сиропообразной жидкости с т. кип. 158—160° (2 мм), n_D^{20} 1,5197; d_4^{20} 1, 1308; найдено *MR* 96,6; вычислено *MR* 96,1; выход 30,5%

Найдено %: C 53,0; 52,9; H 7,2; 7,2; P 8,4; 8,2; S 9,3; 9,2
$C_{16}H_{26}NPSO_4$. Вычислено %: C 53,4; H 7,3; P 8,6; S 8,9

11. Этиловый эфир α-аминобензилтиофосфиновой кислоты. К 3 г пикрата этилового эфира α-аминобензилтиофосфиновой кислоты [1] с т. пл. 176—178° было прибавлено 10 мл этилового спирта, содержащего 0,25 г NaOH и 10 мл эфира. Смесь нагревалась 5 мин. на бане при температуре 60—70°. После охлаждения к смеси было прибавлено 3 мл воды (до растворения осадка) и 5 мл эфира. После энергичного встряхивания эфирный слой был отделен, а водный еще несколько раз экстрагировался эфиром. Эфирный раствор промывался небольшими порциями воды до полного извлечения пикриновой кислоты. Затем он сушился над сульфатом натрия. После удаления эфира остаток перегонялся в вакууме. Получено 1,1 г желтоватой прозрачной жидкости с т. кип. 129—130° (3 мм); n_D^{20} 1,5473; d_4^{20} 1,1478; найдено *MR* 71,6; вычислено *MR* 71,2; выход 68%

Найдено %: C 51,0; 51,0; H 6,9; 6,9; N 5,3; 5,2; P 12,1 11,8; S 12,5; 12,8
$C_{11}H_{18}NPSO_2$. Вычислено %: C 50,9; H 7,0; N 5,4; P 11,9; S 12,4

ВЫВОДЫ

Исследована реакция карбэтоксилирования эфиров аминоалкилфосфиновых и аминоалкилтиофосфиновых кислот. Найдено, что при взаимодействии эфиров аминоалкилфосфиновых кислот или эфиров аминоалкилтиофосфиновых кислот с эфирами хлоругольной кислоты в присутствии пиридина имеет место образование соответствующих уретанов.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
15.IV.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. М. И. Кабачник и Т. Я. Медведь, Изв. АН СССР, ОХН, **1953**, 868; Т. Я. Медведь и М. И. Кабачник, Изв. АН СССР, ОХН, **1954**, 314; М. И. Кабачник, Т. Я. Медведь, Т. А. Мастрюкова, ДАН **92**, № 5, 959 (1953).
2. М. И. Кабачник, Т. Я. Медведь, Изв. АН СССР, ОХН, **1953**, 1126; Т. Я. Медведь, М. И. Кабачник, Изв. АН ССР, ОХН, **1955**, 1043.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 3

В. М. РОДИОНОВ и В. К. ЗВОРЫКИНА

ПОЛУЧЕНИЕ И РЕАКЦИИ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ β-УРЕИДОПЕЛАРГОНОВОЙ КИСЛОТЫ

При взаимодействии амидов ацильных производных β-аминокислот со щелочным раствором гипобромита происходит ряд сложных и интересных превращений, изучавшихся в нашей лаборатории на ряде амидов N-ацилированных β-аминокислот, имеющих жирный [1—3] или ароматический [4, 5] радикал, а также на различных ацилмочевинах. Проведенные исследования открыли возможность перехода от β-аминокислот к производным глиоксалидона, гидантоина, оксадиазолона, к α-аминокислотам и карбоновым кислотам. Представляло интерес расширить изучаемую нами реакцию на амиды β-уреидокислот, где в результате действия гипобромита как на амидную, так и уреидную группу можно было ожидать образования гетероциклических соединений ряда триазина и триазола. С этой целью мы занялись синтезом до настоящего времени почти не описанных в литературе амидов β-уреидокислот и ω-замещенных β-уреидокислот*.

Для получения уреидокислот известны три метода, при применении которых выход обычно колеблется от 75 до 90%.

1) Общий и наиболее простой способ Лонгфельда и Штиглица [8] (действие KCNO и RNCO на β-аминокислоты)

$$\mathrm{RCH(NH_2)-CH_2COOH + KCNO \rightarrow RCH(NHCONH_2)CH_2COOH}$$

2) Давно известный метод Липпиха [6] (нагревание β-аминокислот с большим избытком мочевины):

$$\mathrm{RCH(NH_2)CH_2COOH + NH_2CONH_2 \rightarrow RCH(NHCONH_2)CH_2COOH}$$

3) Найденный нами [9] новый метод получения β-уреидокислот из амидов N-карбалкоксипроизводных β-аминокислот при нагревании их с 5—10%-ным раствором NaOH:

$$\mathrm{RCH(NHCOOR')(CH_2CONH_2) \xrightarrow[-ROH]{NaOH} RCH\begin{matrix}NH-CO\\ \\ CH_2-CO\end{matrix}NH \xrightarrow{H_2O} RCH(NHCONH_2)(CH_2COOH)}$$

До настоящего времени последний способ, несколько более сложный, чем предыдущие, применялся главным образом для характеристики β-аминокислот и использовался в отдельных более сложных случаях для определения строения и идентификации получаемых соединений. Было

* В 1952 г. при получении β-(β-нафтил)-β-уреидопропионовой кислоты по методу Липпиха [6] Куртевым [7] было отмечено образование ~ 4% амида этой кислоты.

интересно распространить эту реакцию на алкилированные и арилированные амиды β-карбалкоксипроизводных β-аминокислот и таким образом создать возможность получения ω-алкил-(и арил)β-уреидокислот без применения не всегда легко доступных алкил- и арилизоцианатов. Поставленные нами опыты с анилидом и метиламидом β-(N-карбэтоксиамино)-пеларгоновой кислоты показали общность этой реакции и расширили область ее применения. ω-Замещенные β-уреидокислоты были получены с выходом 75—80%.

Для получения амидов β-уреидокислот мы решили использовать синтез через хлорангидриды, обычно применяемый нами для получения амидов ацилированных β-аминокислот [10]. Этим путем нами были получены амиды β-уреидопеларгоновой и β-(ω-фенилуреидо)пеларгоновой кислот с выходом в 70%. Правда, при этом происходит частичная циклизация амида, сопровождающаяся выделением NH_3 и образованием дигидроурацила, но получающиеся соединения обладают различными свойствами и их разделение не представляет затруднений. Амид β-уреидопеларгоновой кислоты имеет слабо щелочную реакцию, хорошо растворяется в 12%-ной HCl и выделяется обратно при помощи NaOH в неизмененном виде, тогда как гексилдигидроурацил обладает слабо кислым характером, трудно растворимым в воде, и легко выпадает при подкислении из щелочного раствора; для окончательной очистки полученных веществ достаточно одной перекристаллизации. Для разделения амида β-(ω-фенилуреидо)-пеларгоновой кислоты и 4-гексил-1-фенилдигидроурацила была использована их различная растворимость в спирте.

При проведении реакции Гофмана с амидом β-уреидопеларгоновой кислоты было выделено нейтральное вещество с т. пл. 121°, для которого на основании данных элементарного анализа и определения молекулярного веса можно было предположить две формулы строения (I) и (II), допуская, что процесс происходит по следующей схеме:

$$RCH\begin{cases}NHCONH_2\\CH_2CONH_2\end{cases}\xrightarrow[NaOBr]{NaOH}\left[RCH\begin{cases}NHCONH_2\\CH_2N=C=O\end{cases}\right]\longrightarrow\underset{(I)}{\begin{matrix}RCH-NCONH_2\\|\qquad\quad >CO\\CH_2-NH\end{matrix}}\longrightarrow$$

$$\longrightarrow\begin{matrix}RCH-N-N=C=O\\|\qquad >CO\\CH_2-NH\end{matrix}\longrightarrow\underset{(II)}{\begin{matrix}RCH-N-NH\\|\quad >CO\quad|\\CH_2-N-CO\end{matrix}}$$

Определение активных атомов водорода по методу Терентьева подтвердило справедливость формулы (I). Наличие в выделенном соединении глиоксалидонового кольца было установлено в результате его кислотного и щелочного гидролиза: в первом случае был получен 1,2-диаминооктан, во втором — 5-гексилглиоксалидон. Кроме 3-карбонамид-5-гексилглиоксалидона (I), было выделено еще аморфное вещество кислого характера, содержащее азот. Полученное из различных опытов, это вещество имеет довольно растянутую, но всегда одинаковую температуру разложения 127—160°, и его элементарный состав отвечает формуле $C_8H_{16}O_2N_2$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение анилида β-(N-карбэтоксиамино)пеларгоновой кислоты. К 2 г карбэтоксипроизводного, обработанного при 40° 1,4 г тионилхлорида, добавлен при охлаждении эфирный раствор анилина. Получено 2,35 г (89 %) анилида с т. пл. 151° (бесцветные тонкие иглы, кристаллизующиеся из спирта).

Найдено %: N 8,78; 8,66
$C_{18}H_{28}O_3N_2$. Вычислено %: N 8,75

Получение β-(ω-фенилуреидо)пеларгоновой кислоты. а) К 10 г аминокислоты в 100 мл 12%-ного раствора NaOH добавлено по каплям 6,6 г фенилизоцианата. Уреидокислота выпадает при подкислении в виде эмульсии, кристаллизующейся при стоянии. Получено 8,5 г вещества (74%) с т. пл. 106° (длинные бесцветные иглы, из водного спирта)

Найдено %: N 9,57; 9,72
$C_{16}H_{24}O_3N_2$. Вычислено %: N 9,59

б) 0,5 г анилида β-(N-карбэтоксиамино)пеларгоновой кислоты кипятились 7 час. с 7,5%-ным раствором NaOH в 50%-ном спирте. Получено 0,34 г (80%) β-(ω-фенилуреидо)пеларгоновой кислоты с т. пл. 105°. Смешанная проба с образцом из опыта а) расплавилась при 105°.

Получение метиламида β-(N-карбэтоксиамино)пеларгоновой кислоты. Метиламид получен в тех же условиях, как анилид. Из 1 г карбэтоксипроизводного получено 0,72 г (68%) метиламида с т. пл. 125° (плоские бесцветные иглы, кристаллизующиеся из спирта)

Найдено %: C 60,59; 60,70; H 10,21; 10,40; N 10,37
$C_{13}H_{26}O_3N_2$. Вычислено %: C 60,46; H 10,08; N 10,85

Получение β-(ω-метилуреидо)пеларгоновой кислоты. 0,4 г метиламида кипятились 2 часа с 7%-ным раствором NaOH. После подкисления охлажденного раствора выпала эмульсия, закристаллизовавшаяся на другой день. Получено 0,28 г (80,4%) β-(ω-метилуреидо)пеларгоновой кислоты с т. пл. 103—104° (длинные тонкие иглы, из воды)

Найдено %: C 57,32; 57,75; H 9,67; 9,66; N 12,38; 12,28
$C_{11}H_{22}O_3N_2$. Вычислено %: C 57,39; H 9,56; N 12,17

Получение 1-фенил-4-гексил-2,6-диоксогексагидропиримидина. 1 г β-(ω-фенилуреидо)пеларгоновой кислоты кипятился 2 часа с 20 мл 17%-ной HCl. При упаривании раствора получено 0,71 г (75%) 1-фенил-4-гексил 2,6-диоксотетрагидропиримидина с т. пл. 210° (длинные иглы, из спирта)

Найдено %: C 69,84; 70,04; H 8,32; 8,20; N 10,69
$C_{16}H_{22}O_2N_2$. Вычислено %: C 70,09; H 8,03; N 10,22

Получение амида β-(ω-фенилуреидо)пеларгоновой кислоты. 4,6 г уреидокислоты и 5 мл $SOCl_2$ нагреты 3 часа при 40°. Хлоргидрат хлорангидрида отмыт от избытка $SOCl_2$ абсолютным эфиром, взмучен в эфире и насыщен NH_3. Осадок промыт 5%-ным раствором NaOH, водой, высушен и перекристаллизован из спирта. Получено 0,35 г (7,5%) 1 фенил-4-гексил-2,6-диоксогексагидропиримидина с т. пл. 209—210° (смешанная проба с образцом из предыдущего опыта расплавилась при 210°). При разбавлении спиртового маточника водой получено 3,2 г (70%) амида β-(ω-фенилуреидо)пеларгоновой кислоты с т. пл. 158° (мелкие бесцветные иглы, из водного спирта).

Найдено %: N 14,40; 14,53
$C_{16}H_{25}O_2N_2$. Вычислено %: N 14,43

Получение амида β-уреидопеларгоновой кислоты. Взято 9,7 г уреидокислоты и 3,5 мл $SOCl_2$. Реакция проведена в условиях предыдущего опыта. Для отделения амида от дигидроурацила полученный продукт был обработан 12%-ной HCl. Выделено 0,42 г 4-гексилдигидроурацила с т. пл. 187° [1] (смешанная проба с образцом, полученным ранее, расплавилась при 187°). Из охлажденного солянокислого раствора при добавлении 40%-ного раствора KOH получено 7,05 г (72%) амида с т. пл. 198° (мелкие бесцветные иглы, из воды)

Найдено %: C 56,10; H 9,56; N 19,30; 19,28
$C_{10}H_{21}O_3N_3$. Вычислено %: C 55,81; H 9,72; N 19,53

Действие гипобромита на амид β-уреидопеларгоновой кислоты. 10 г амида добавлены небольшими порциями при перемешивании к охлажденному до —5—10° раствору гипобромита (5,83 г брома в 160 мл 12,8%-ного раствора KOH). Через 3 часа раствор был нагрет до 50°, после чего наблюдался самопроизвольный подъем температуры, бурное выделение газов и выпадение масла. При 65° раствор был охлажден и проэкстрагирован эфиром. На границе эфир — щелочной раствор образовался промежуточный слой, из которого при подкислении была выделена аморфная кислота с т. разл. 127—160°

Найдено %: C 55,93; 56,34; H 8,37; 8,29; N 16,10; 16,04
$C_8H_{14}O_2N_2$. Вычислено %: C 56,40; H 8,23; N 16,40

Из щелочного раствора при подкислении получено 0,36 г β-уреидопеларгоновой кислоты с т. пл. 127—128° и 0,27 г гексилдигидроурацила с т. пл. 186—187° [1]. Из эфирного раствора получено нейтральное, частично кристаллизующееся масло, при обработке которого горячей водой выделено 1,61 г 3-карбонамид-5-гексилглиоксалидона с т. пл. 121° (бесцветные призматические пластинки, из воды)

Найдено %: C 56,24; 55,96; H 8,23; 8,37; N 19,89; 19,74
$C_{10}H_{19}O_2N_3$. Вычислено %: C 56,34; H 8,89; N 19,71

Найдено: *M* 219,8; 221 (в диоксане)
Вычислено: *M* 213,0

$C_{10}H_{17}O_2N_3$. Вычислено %: C 56,87; H 8,09; N 19,90; *M* 211

Найдено активных атомов водорода 2,02 (в эфире — пиридин), 1,89 (в эфире).

Гидролиз 3-карбонамид-5-гексилглиоксалидона. При 30-часовом кипячении вещества с 10%-ным раствором NaOH получен ранее описанный 5-гексилглиоксалидон [1] с т. пл. 119°, а при 20-часовом кипячении с концентрированной HCl описанный ранее 1,2-диаминооктан, идентифицированный в виде дикарбэтоксипроизводного с т. пл. 98° [2].

ВЫВОДЫ

1. Реакция получения β-уреидокислот из амидов карбалкоксипроизводных β-аминокислот распространена на алкил- и арилзамещенные амиды. Получены β-(ω-метилуреидо)- и β-(ω-фенилуреидо)пеларгоновые кислоты с выходом в 70—75%. Разработан метод получения амидов β-уреидокислот.
2. В результате взаимодействия амида β-уреидопеларгоновой кислоты с гипобромитом получено нейтральное соединение, для которого доказано строение 3-карбонамид-5-гексилглиоксалидона.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
14.V.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. В. М. Родионов и В. К. Зворыкина, Изв. АН СССР, ОХН **1943**, 216.
2. В. М. Родионов и В. К. Зворыкина, Изв. АН СССР, ОХН **1950**, 608.
3. В. М. Родионов и В. К. Зворыкина, Изв. АН СССР, ОХН **1953**, 70.
4. В. М. Родионов и В. В. Киселева, Изв. АН СССР, ОХН **1951**, 57.
5. В. М. Родионов и В. В. Киселева, Изв. АН СССР, ОХН **1953**, 514.
6. F. Lippich, Ber. 41, 2958, 2971 (1908).
7. В. М. Родионов и Б. И. Куртев, Изв. АН СССР, ОХН **1952**, 268.
8. F. Lendfeld, Stiegliz, Am. Chem. J. **15**, 504 (1893).
9. В. М. Родионов и В. К. Зворыкина, ДАН **65**, 853 (1949).
10. В. М. Родионов и В. К. Зворыкина, Изв. АН СССР, ОХН **1948**, 330.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 3

Я. Л. ГОЛЬДФАРБ, М. С. КОНДАКОВА и Д. Н. ШИГОРИН

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ В α-АМИНОНИКОТИНЕ МЕТОДОМ СРАВНЕНИЯ ИНФРАКРАСНЫХ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ

Как показали Гольдфарб и Кондакова [1], изомерные аминопроизводные никотина (I) и (II) неодинаково относятся к действию галоидных алкилов. По поводу этого ими было высказано предположение, что в α-аминоникотине (I) в связи с пространственной близостью аминогруппы к пирролидиновому кольцу создается возможность для возникновения внутримолекулярной водородной связи, вследствие чего реакционная способность пирролидинового атома азота (I) оказывается пониженной.

N—CH_3 N—H H (I) CH_3—N NH_2 N (II)

Чтобы выяснить, соответствует ли это предположение действительным отношениям, мы решили сопоставить инфракрасные спектры поглощения как самих оснований (I) и (II), так и их солей строения (Ia), (IIa) и (III)*

[N(H)(CH₃), NH_2, NH] 2Cl (Ia) [H_2N, NH, N(H)(CH₃)] 2Cl (IIa) [N(CH_3)(CH_3), NH_2, N] J (III)

Можно было полагать, что при наличии в α-аминоникотине (I) внутримолекулярной водородной связи он по спектру будет отличаться от своих солей (Ia) и (III), в которых четырехвалентный пирролидиновый атом азота подобной связи образовать не может, и что, с другой стороны, при сопоставлении солей (Ia) и (IIa) резкого отличия не обнаружится. Другая возможность для распознания водородной связи в молекуле основания (I) должна была выявиться при сравнении его спектра со спектром α-прим-аминоникотина, в котором такая связь возникнуть не может.

Результаты измерений инфракрасных спектров указанных соединений в области частот группы NH_2 приведены в таблице. Синтез и очистку исследованных веществ, а также методику измерения см. [2, 3, 5].

Как видно из данных этой таблицы, группа NH_2 кристаллического α-аминоникотина характеризуется двумя полосами, между тем как в спектре кристаллического α-прим-аминоникотина ей принадлежат четыре полосы. Уменьшение в первом случае числа полос с четырех до двух можно объяснить деформацией этой группы вследствие образования внутримолекулярной водородной связи.

* Строение дихлоргидратов (Ia) и (IIa) как соединений, возникающих путем присоединения двух протонов к двум кольцевым атомам азота, и соли (III) как Pl-иодметилата было установлено ранее [2—4].

Явления подобного рода наблюдаются в инфракрасных спектрах поглощения α-аминопроизводных антрахинона и О-аминоазосоединений [6, 7].

Таблица 1

№ по пор.	Вещество	Частоты связей * N — H, ν в $см^{-1}$
1	α-Аминопиридин (кристалл.)	3445 (10, д), 3306 (5, д), 3170 (8, д)
2	α-прим-Аминоникотин (II) (кристалл.)	3412 (10), 3315 (5), 3190 (4), 3110 (4)
	Раствор в диоксане (1 : 20)	3460 (6), 3357 (10), 3222 (4)
	» » CCl_4 (1 : 20)	3485 (10), 3400 (5), 3320 (3), 3187 (7)
	» » CCl_4 (1 : 200)	3480 (8), 3400 (10), 3320 (2), 3185 (1)
3	α-Аминоникотин (I) (кристалл.)	3325 (10), 3160 (5)
	Раствор в диоксане (1 : 20)	3415 (10), 3290 (10), 3178 (1)
	» » CCl_4 (1 : 20)	3460 (10), 3290 (10, д), 3165 (3)
	» » CCl_4 (1 : 200)	3458 (8), 3292 (10, д), 3172 (1)
4	Иодметилат α-аминоникотина (III) (кристалл.)	3405 (5), 3310 (10), 3205 (3)
5	Дихлоргидрат α-аминоникотина (Ia) (кристалл.)	3425 (6), 3310 (3), 3180 (3), 3125 (2) 2560 (4) — диффузная полоса.... HCl
6	Дихлоргидрат α-прим-аминоникотина (IIa) (кристалл.)	3425 (10), 3345 (10), 3250 (10), 3110 (2), 2520 (3) — диффузная полоса.... HCl

* Цифры в скобках выражают качественную оценку дифференциальных интенсивностей полос; д — диффузия.

Отнесение найденных частот может быть дано в следующем виде. Группа NH_2 кристаллического α-аминоникотина одной своей N—H-связью, характеризуемой полосой с частотой 3325 (10) $см^{-1}$, участвует в образовании внутримолекулярной, а другой — с частотой 3160 (5) $см^{-1}$ — в межмолекулярной, повидимому, двойниковой водородной связи.

Такого типа ассоциация молекул α-аминоникотина наиболее вероятна в кристалле. Полоса валентного колебания связи N—H с частотой 3160 $см^{-1}$ в кристалле имеет значительную интенсивность и по своей величине почти совпадает с частотой валентного колебания связи N—H α-аминопиридина *. В последнем соединении наличие межмолекулярной ассоциации установлено криоскопическими измерениями [5]. В пользу такого отнесения говорит и тот факт, что с уменьшением концентрации раствора α-амино-

* Анализ инфракрасного спектра поглощения группы NH_2 в этом соединении дан в работе [5].

никотина в четыреххлористом углероде интенсивность полосы 3160 $см^{-1}$ резко уменьшается (см. табл. 1) и в диоксане, где двойник, повидимому, разрушается, эта полоса почти полностью отсутствует. Образование мономеров при разбавлении обнаруживается также в возникновении новой полосы с частотой 3460 $см^{-1}$, которая не наблюдается в спектре кристалла и, вероятно, принадлежит валентному колебанию N—H-связи, не участвующей в образовании водородной связи.

Криоскопические измерения бензольных растворов α-аминоникотина (см. табл. 2) указывают на то, что только в сравнительно концентрированных растворах (~1 : 19) часть молекул этого основания связана посредством межмолекулярных связей. Это, повидимому, обусловлено тем, что внутримолекулярная водородная $N-H\cdots N(CH_3)-$⟨кольцо⟩-связь должна лежать в плоскости пирролидинового и пиридинового колец. По этой причине вторая N — H-связь группы NH_2, которая могла бы участвовать в образовании межмолекулярной связи, должна находиться вне указанной плоскости, что служит препятствием для возникновения двойника, также требующего расположения участвующих групп в одной плоскости. Таким образом, внутримолекулярная и межмолекулярная водородные связи находятся в «конкурирующем» отношении. Нужно полагать, что в рассматриваемом случае первый из этих двух типов связей более прочен, чем второй, так как возникновение такой связи приводит к образованию энергетически выгодного 6-членного кольца. Благодаря этому она сохраняется в растворе.

Таблица 2

α-Аминоникотин: соотношения α-аминоникотин + бензол (по весу)	α-Аминоникотин: найден молек. вес	α-прим-Аминоникотин: соотношения α′-Аминоникотин + бензол (по весу)	α-прим-Аминоникотин: найден мол. вес
1 : 100	180	1 : 105,6	175
		1 : 106	187
1 : 80,3	182	1 : 85	207
1 : 49,7	199	1 : 53,2	218
1 : 34,9	202	1 : 42,5	224
1 : 31	197	1 : 32,7	229
1 : 27,3	204	1 : 31,0	233
1 : 20,5	206	1 : 22,9	244
1 : 19,3	210	1 : 20	247

Полоса α-аминоникотина с частотой 3325 $см^{-1}$ в его растворах в CCl_4 лишь несколько смещается в сторону длинных волн — до значения 3290 $см^{-1}$ и практически не изменяется по своей интенсивности при изменении концентрации растворов и сохраняет свою диффузность; эти признаки являются характерными для оптического проявления внутримолекулярной водородной связи [6—12]. Здесь следует указать, что, как уже отмечено выше, спектр α-прим-аминоникотина, в котором возможность образования внутримолекулярной водородной связи исключается, явственно отличается от спектра α-аминоникотина и по своему характеру весьма близок к спектру α-аминопиридина. В данном случае наблюдается полоса с частотой ~3185 $см^{-1}$, которую, судя по ее близости к частоте 3160 $см^{-1}$ α-прим-изомера и по тому, что интенсивность ее уменьшается при разбавлении раствора в CCl_4, следует отнести к N—H-связи, участвующей в образовании «двойниковой» связи. Высокие частоты в растворах 3485 и 3400 $см^{-1}$ характеризуют собой, соответственно, антисимметричное и симметричное колебания свободной группы NH_2, а полосы 3315, 3320 и 3222 $см^{-1}$, повидимому, являются обертоном деформационной полосы. Полоса с частотой 3412 (10) $см^{-1}$ в кристаллическом α-прим-аминоникотине, вероятно, соответствует валентному колебанию группы N—H, осуществляющей более слабое взаимодействие между двойниками в более крупные межмолекулярные образования.

Криоскопические измерения бензольных растворов α-прим-аминоникотина находятся в согласии с его инфракрасными спектрами поглощения.

Эти измерения, так же как и спектры, показывают большое сходство в поведении α-прим-аминоникотина и α-аминопиридина и существенное отличие от α-аминоникотина. Инфракрасные спектры поглощения и криоскопические измерения показывают, что межмолекулярные связи в растворах α-прим-аминоникотина более прочны, чем у α-аминоникотина. Это можно объяснить «конкурирующим» влиянием внутримолекулярной водородной связи в α-аминоникотине и отсутствием такого в α-прим-аминоникотине.

Еще нагляднее вопрос о водородной связи в α-аминоникотине решается при сопоставлении его спектров со спектрами соответствующего ему Pl-иодметилата (III). Как и следовало ожидать, присоединение иодистого метила к пирролидиновому атому азота указанного основания (I), делающее невозможным сохранение внутримолекулярной водородной связи, влечет за собой возврат к системе с «нормальной», недеформированной группой, спектрально в области частот N—H почти не отличимой от α-аминопиридина. Здесь мы видим совпадение и в числе полос и в частотах.

В дихлоргидрате α-аминоникотина (Ia), как и в его иодметилате (III), аминогруппа не может быть включена во внутримолекулярную водородную связь. Поэтому при сопоставлении спектров этой соли (Ia) и исходного основания (I) наблюдается изменение как в числе полос, так и в частотах, относящихся к N—H-связям. Напротив, при сравнении картин поглощения в области частот N—H-солей α-аминоникотина и его дихлоргидрата нельзя отметить какой-либо существенной разницы (см. табл. 1), как, впрочем, и между дихлоргидратами рассматриваемых изомерных оснований. Все это вполне согласуется с представлением о наличии внутримолекулярной водородной связи в α-аминоникотине.

ВЫВОДЫ

Исследование аминоникотинов и их гидрохлоридов методом инфракрасных спектров поглощения показало:

1. Наличие внутримолекулярной водородной связи у α-аминоникотина. Частота валентного колебания группы N—H, участвующей в образовании внутримолекулярной водородной связи в кристалле, равна 3325 $см^{-1}$, а в растворе CCl_4 3290 $см^{-1}$.

2. Внутримолекулярная водородная связь у α-аминоникотина нарушается в результате присоединения к азоту пирролидинового кольца галоидоводорда или CH_3J.

3. Гидрохлориды α-прим- и α-аминоникотинов имеют аналогичные спектры.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР
и
Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступило
15.II.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Л. Гольдфарб и М. С. Кондакова. Изв. АН СССР, ОХН, **1950**, 418.
2. Я. Л. Гольдфарб и М. С. Кондакова. Изв. АН СССР, ОХН, **1949**, 636.
3. О. П. Сеткина, Я. Л. Данюшевский и Я. Л. Гольдфарб, ЖОХ, **18**, 132 (1948).
4. Я. Л. Гольдфарб и М. С. Кондакова, ДАН, **55**, 619 (1947)
5. Д. Н. Шигорин, Я. Л. Данюшевский и Я. Л. Гольдфарб, Изв. АН СССР, ОХН, **1956**, 120.
6. Д. Н. Шигорин и Н. С. Докунихин, ДАН, **100**, 745 (1955)
7. Г. Д. Багратишвили, ДАН, **96**, 753 (1954)
8. Д. Н. Шигорин, и Н. С. Докунихин, ДАН, **100**, 323 (1955)
9. Д. Н. Шигорин, ЖФХ, **23**, 505 (1949)
10. Д. Н. Шигорин, ЖФХ, **24** 932 (1950)
11. Д. Н. Шигорин, ЖФХ, **24**, 924, (1950)
12. М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич и Б. С. Степанов. Колебания молекул, 2, М.—Л., Госхимиздат, 1949.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 3

Я. Л. ГОЛЬДФАРБ, Г. И. ГОРУШКИНА и Б. П. ФЕДОРОВ

ИНДИВИДУАЛЬНЫЙ СОСТАВ СОЕДИНЕНИЙ РЯДА ТИОФЕНА, ЗАКЛЮЧАЮЩИХСЯ В ГАЗООБРАЗНЫХ ПРОДУКТАХ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ КАШПИРСКИХ СЛАНЦЕВ

При термическом разложении сланцев в условиях производства Кашпирского сланцеперегонного завода получаются: смола, содержащая, в частности, соединения ряда тиофена, полукокс и газообразные продукты разложения сланцев. Относительно высокая теплотворная способность этого газа позволяет использовать его в качестве топлива для обогревания печей. Так как начало температуры кипения кашпирской сланцевой смолы лежит ~125—127°, то вполне естественно было предположить, что значительная часть тиофена и его ближайших гомологов остается в газе и сжигается в топках печей. Чтобы оценить общее содержание этих соединений в продуктах термического разложения кашпирских сланцев *, мы решили выделить из так называемого обратного газа, поступающего в топки печей, органическую составную часть (газовый бензин) и установить индивидуальный и количественный состав заключающихся в нем соединений указанного типа **. С этой целью нами было изучено несколько образцов газового бензина, которые были получены на Кашпирском заводе промыванием обратного газа ретортных печей сланцевым маслом в скруббере, наполненном кольцами Рашига. Сланцевый газовый бензин, отделенный от поглощающего масла перегонкой с водяным паром, представляет собой темнокоричневую неприятно пахнущую жидкость, кипящую в пределах примерно 40—200°. В табл. 1 мы приводим характеристику одного из нескольких исследованных образцов газового бензина.

Таблица 1

Наименование бензина	d_4^{20}	Содержание парафинов и циклопарафинов в %	Разгонка по Энглеру					Найдено в %		
			нач. кип. в °С	до 100° в %	до 120° в %	до 150° в %	до 170° в %	C	H	S
Газовый бензин	0,853	11,1	80	5	44	86	95	76,43	10,16	10,08

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Чтобы облегчить решение указанной задачи, необходимо было соответствующей предварительной обработкой упростить состав исследуемого образца и притом таким образом, чтобы в нем, по возможности, сохранились в неизмененном виде и количестве соединения ряда тиофена, а также

* О составе соединений ряда тиофена, заключающихся в легкой фракции смолы, будет сообщено позднее.

** Предпринимая эту работу, авторы ограничили свою задачу установлением природы и содержания соединений ряда тиофена, заключающихся в продуктах термической переработки кашпирских сланцев, в том числе в газовом бензине, лишь в более или менее значительных количествах.

ароматические углеводороды. С этой целью испытуемый образец газового бензина подвергался химической очистке — двух-трехкратной обработке 78—79%-ной серной кислотой, взятой в количестве 10 объемн.%, в течение 15 мин. при 2—3°, и одной-двум обработкам при 18—20° 10%-ным раствором едкого натра, взятого в количестве 50 объемн.% от объема образца;

Таблица 2

Взято в мл				Температура смешения и взбалтывания в °С	Время в мин.	Получено в мл		
бензола	тиофена	2-метилтиофена	78,7%-ной H_2SO_4			бензола или тиофена	бензола + +тиофена или 2-метилтиофена	H_2SO_4
50	—	—	5	2	15	49,8	—	5,1
—	5,8	—	0,6	3	15	5,6	—	0,6
—	5,4	—	0,6	2—3	15	5,5	—	0,5
5	5	—	1,0	2—3	15	—	9,9	1,1
5	10	—	1,5	3	15	—	15,0	1,5
45	—	5	5	2	15	—	49,8	5,0

после этого следовала хроматографическая адсорбция. При такой обработке сланцевого газового бензина из него удаляются органические основания, некоторые классы кислород- и серусодержащих соединений, за исключением тиофена и его гомологов, и частично ненасыщенные и легко полимеризующиеся вещества [1].

Вопрос о химической очистке сланцевых масел, богатых серусодержащими соединениями, в литературе [2—4] впервые начал обсуждаться в связи с изучением качественного состава сернистых соединений сланцевых масел и разработкой метода производства ихтиола. Не приводя экспериментальных данных, Пикон [1] указывает, что 79%-ная серная кислота при температуре не выше 30° не действует на тиофен и его гомологи. Мы испытали отношение тиофена, 2-метилтиофена и их растворов в бензоле к 78—79%-ной серной кислоте и убедились, что, по крайней мере при температуре 2—3°, заметных изменений действительно не наблюдается (табл. 2).

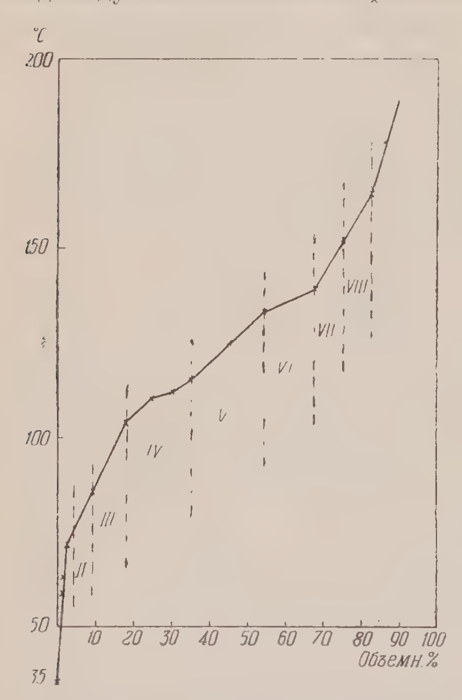
Однако не подлежит сомнению, что часть тиофенов при такой обработке механически увлекается кислотой и что, кроме того, при этом тиофены могут алкилироваться за счет присутствующих в газовом бензине олефинов и вступать во взаимодействие с альдегидами.

Таблица 3

Наименование бензина	Получено из 100 мл исходного бензина в мл	d_4^{20}	n_D^{20}	Количество парафинов и циклопарафинов в %	Найдено в %		
					C	H	S
Газовый бензин, химически очищенный и перегнанный	58	0,841	1,4690	17,8	80,76	10,93	8,59

Так как для нашего исследования представляла интерес только часть газового бензина с температурой кипения не выше 200°, то обычно после очистки и высушивания над хлористым кальцием газовый бензин перегонялся из колбы с дефлегматором при атмосферном давлении до достижения 130° и затем до той же температуры при разрежении 8—12 мм. В табл. 3 приводятся данные, характеризующие один из образцов газового бензина, полученного после химической очистки.

В том случае, если целью исследования является выделение индивидуальных соединений из газового бензина или фракций сланцевой смолы и их количественная оценка, то, как мы могли убедиться, за химической очисткой должно следовать хроматографическое разделение. Данные об индивидуальном составе тиофеновой части сланцевой смолы, опубликованные [2—3] еще до того, как этот метод разделения приобрел его современное значение, были получены путем переработки больших количеств исходного материала и не всегда достаточно убедительны. Если, минуя стадию хроматографирования, очищенный указанным путем сланцевый газовый бензин подвергнуть разгонке при помощи колонки в 26—30 теоретических тарелок при флегмовом числе 18—24, то не удается выделить фракций, кипящих в узких температурных интервалах. На фиг. 1 показана кривая разгонки нехроматографированного газового бензина; здесь нельзя отметить ни одного достаточно ясно выраженного горизонтального участка, тогда как на кривой разгонки (фиг. 3) того же бензина, но после очистки подвергнутого хроматографированию, обнаруживается несколько таких участков.



Фиг. 1. Кривая разгонки очищенного, хроматографированного газового бензина

Различие при перегонке газового бензина до и после хроматографирования объясняется тем, что ароматические углеводороды и их аналоги из ряда тиофена образуют с некоторыми предельными углеводородами азеотропные смеси [5]. Это подтверждается групповым составом хроматографированного газового бензина (тиофеноароматический концентрат), который, как это видно из табл. 5, не содержит парафинов и циклопарафинов.

Образованием азеотропных смесей объясняется также распределение содержания серы по отдельным фракциям. Как видно из данных анализа,

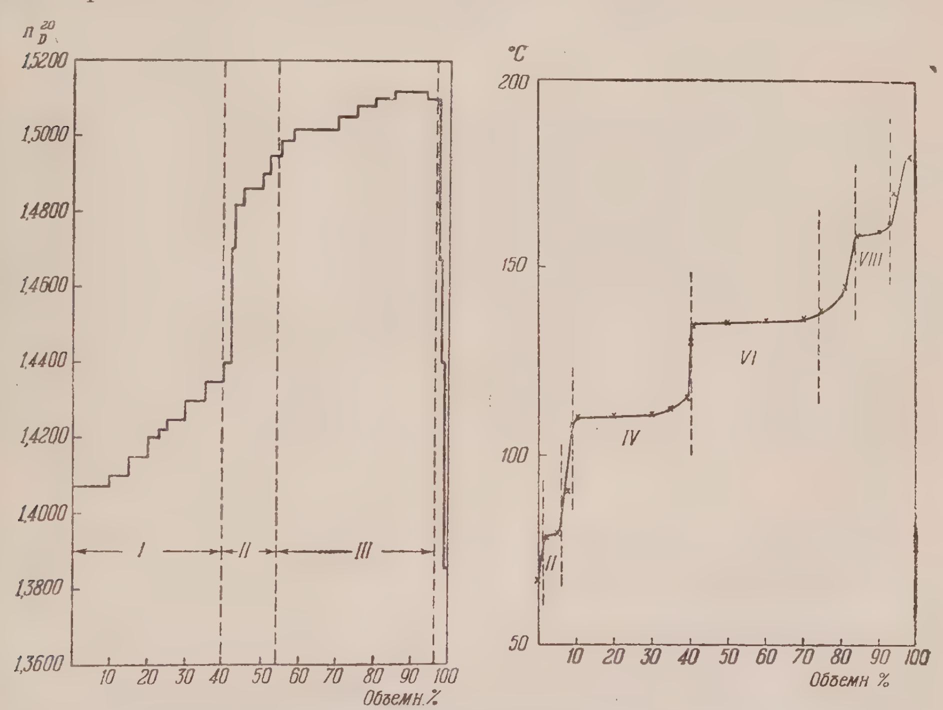
Таблица 4

Т. кип. фракций в °С	Газовый бензин после химической очистки			Газовый бензин после химической очистки и хроматографии (тиофеноароматический концентрат)		
	количество в %	S в %	n_D^{20}	количество в %	S в %	n_D^{20}
До 78	4,8	3,04	1,4200	1,0	Нет	—
78—85	3,8	8,65	1,4670	5,7	8,9	1,4990
85—109	11,0	4,06	1,4360	Почти нет	—	—
109—114	17,1	12,65	1,4800	31,2	15,6	1,5060
114—133	18,5	7,57	1,4515	Почти нет	—	—
133—138	12,2	11,78	1,4830	32,6	20,2	1,5072
138—156	10,3	6,52	1,4590	10,0	Не опред.	—
156—163	4,5	9,15	1,4750	8,6	18,6	1,5050

приведенных в табл. 4, в случае только химически очищенного газового бензина имеет место распределение соединений, содержащих серу по всем фракциям, между тем как в газовом бензине после хроматографической

адсорбции на силикагеле почти 80% соединений ряда тиофена сосредоточено в четырех фракциях.

Таким образом, применение хроматографической адсорбции на силикагеле позволяет выделить из газового бензина полностью парафиновые, циклопарафиновые и частично непредельные углеводороды, благодаря чему при перегонке устраняются потери тиофеноароматической части вследствие образования азеотропных смесей. Кроме того, этот метод дает возможность получать тиофеноароматический концентрат, свободный от нетиофеновых серусодержащих соединений [6, 7]. При хроматографировании газового бензина мы пользовались указаниями, имеющимися в советской и иностранной литературе [8]. Хроматографирование * проводилось в колонке с внешней рубашкой для охлаждения; в качестве адсорбента был использован активированный силикагель. На 50 мл химически очищенного газового бензина или легкой фракции смолы мы брали 150 г силикагеля. Вытесняющей жидкостью служил этиловый спирт (140—150 мл). В зависимости от значения показателя преломления собирали три или четыре части фильтрата. Для данного исследования имеет значение та часть фильтрата, которая вытекает из колонки при n_D^{20} от 1,4900 до 1,5120, так как она содержит главным образом тиофены и ароматические углеводороды. Этой части фильтрата, которую мы называем тиофеноароматическим концентратом, получалось по объему 41—42% с содержанием серы 16—17%.



Фиг. 2. Хроматограмма химически очищенного газового бензина

Фиг. 3. Кривая разгонки очищенного, нехроматографированного газового бензина

На фиг. 2 показана хроматограмма и в табл. 5 приведены данные, характеризующие тиофеноароматический концентрат.

Для дальнейшего исследования тиофеноароматический концентрат разгонялся на колонке эффективностью в 26—30 теоретических тарелок

* Хроматографирование проводилось при участии Я. Л. Данюшевского и будет описано в одном из следующих сообщений.

общепринятого типа [9]. Отбор фракций производился в интервалах: 78—85°, 109—115°, 134—138° и 156—163°, отвечающих, соответственно, температурам кипения тиофена, метилтиофена, диметилтиофена и метилэтилтиофена. Результаты разгонки приводятся в табл. 6 и на фиг. 3.

Таблица 5

Часть фильтрата	Получено тиофеноароматического концентрата из 100 мл очищенного бензина в мл	n_D^{20} сред.	d_4^{20}	Количество S в %	Состав в %		
					парафинов	тиофенов	аромат. + непредельных
Тиофеноароматический концентрат; n_D^{20} 1,4900—1,5120	41—42	1,5058	0,931	17,2	Нет	~60	~40

Кроме ароматических углеводородов и соединений ряда тиофена, эти фракции содержат еще только непредельные углеводороды (табл. 6).

Близость химических свойств тиофена и его гомологов к свойствам ароматических углеводородов, а также возможность наличия различных

Таблица 6

Исследуемый образец	Получено из 100 мл тиофенового концентрата в мл при температуре					Количество S в %	d_4^{20}	n_D^{20}	Состав фракций в %	
	78—85°	109—114,5°	134—138°	156—163°	173—180°				тиофеновых соед.*	аромат. + непредельн.
Тиофеноароматический концентрат из газового бензина кашпирских сланцев	5,7	—	—	—	—	8,87	0,907	1,4990	23,3	76,7
	—	31,2	—	—	—	15,60	0,935	1,5060	48,2	51,8
	—	—	32,6	—	—	20,20	0,938	1,5072	70,0	30,0
	—	—	—	8,6	—	18,82	0,941	1,5050	74,0	26,0
	—	—	—	—	1,9	—	—	—	—	—

* В отдельных фракциях хроматографированного бензина содержание тиофенов вычислялось по данным анализа на серу.

изомеров алкилзамещенных тиофена делают весьма сложной задачу установления строения отдельных соединений, содержащихся даже в узкокипящих фракциях, охарактеризованных выше. Для решений этой задачи мы пользовались как химическими, так и оптическими методами. Применение химических методов исследования основано на способности определенных реагентов вступать во взаимодействие преимущественно с тиофеновыми компонентами смеси. В качестве таковых избирательно действующих реагентов нам служили: хлористый ацетил с хлорным оловом [10], уксусный ангидрид в присутствии иода [11] или фосфорной кислоты [12], уксуснокислая или хлорная ртуть [13]. Получающиеся при этом кетоны, ртутьзамещенные ряда тиофена, по своим физическим и химическим свойствам резко отличаются от сопутствующих ароматических углеводородов и могут быть почти количественно отделены от последних.

Производные тиофена и его гомологов, выделенные из соответствующих фракций и затем очищенные, отождествлялись путем сравнения с такими же соединениями, полученными синтетически из химически чистых тиофена и его гомологов.

Выделение и отождествление тиофена и бензола

2-Ацетилтиофен и бензол. К охлажденному до 0° раствору 36,6 г фракции с т. кип. 78—85°, содержащей ~23,3% тиофена, и 8,6 г хлористого ацетила при размешивании прибавлено 26,1 г хлорного олова, после чего размешивание продолжалось еще в течение часа при комнатной температуре. После этого было прибавлено 50 мл воды, водный слой отделен, а органический — нейтрализован 4%-ным раствором едкого натра. Продукт реакции был отогнан с водяным паром. Для удаления непредельных соединений маслянистый дестиллат обрабатывался 0,5%-ным раствором перманганата, избыток окислителя был восстановлен бисульфитом натрия в слабокислой среде, бензольный слой отделен, промыт раствором соды, водой, разбавлен эфиром и высушен хлористым кальцием. При перегонке были отобраны две фракции: с т. кип. 78—80° (атм. давл.); n_D^{20} 1,4996; выход 19 г (87,5%) и с т. кип. 86—87° (11 мм); n_D^{20} 1,5660 (по литературным данным [14] n_D^{20} 1,5667); выход 10 г (80%). Для идентификации бензола, выделенного из фракции с т. кип. 78—85°, из него был получен *m*-динитробензол с т. пл. 89—90°; температура плавления смешанной пробы с химически чистым *m*-динитробензолом не давала депрессии.

Оксим-2-ацетилтиофена. Смесь растворов 4,6 г кетона [т. кип. 86—87° (11 мм)], выделенного указанным путем, в 23 мл спирта, 5 г хлоргидрата гидроксиламина в 10 мл воды и 4,1 г едкого кали в 4 мл воды, нагревалась на водяной бане в течение 3 час. По окончании реакции раствор был охлажден, выпавший осадок отфильтрован и промыт небольшим количеством спирта. К фильтрату прибавлено 30—40 мл воды; выпавший после подкисления 10%-ной серной кислотой оксим отфильтрован, промыт водой и высушен; выход 2,5 г. После двух перекристаллизаций из спирта получено 0,6 г вещества с т. пл. 110—112°. Согласно литературным данным [15] температура плавления оксима 2-ацетилтиофена 112—113°

	Найдено %:	C 51,79; 51,20;	H 5,28; 5,00;	S 22,70; 22,68
$C_4H_3SC(=N\cdot OH)\cdot CH_3$.	Вычислено %:	C 51,06;	H 4,96;	S 22,70

Смешанная проба вещества с оксимом, полученным из синтетического 2-ацетилтиофена, расплавилась при 110—112°.

Выделение и отождествление толуола и 2-метилтиофена

2-Метил-5-ацетилтиофен и толуол. К смеси, состоящей из 125,5 г фракции с т. кип. 110—114,5°, содержащей ~58% метилтиофена и 153 г уксусного ангидрида, после охлаждения ледяной водой добавлено при размешивании 14 г ортофосфорной кислоты (уд. в. 1,62). Затем реакционная смесь при размешивании нагревалась при 100—110° в течение 3 час. Следует обратить внимание на то, что при подогревании, когда температура достигает 85°, происходит сильное разогревание смеси и температура быстро повышается до 120°, так что реакционную массу необходимо охлаждать. После охлаждения смесь была вылита в 500 мл ледяной воды, нейтрализована 10%-ным раствором соды и перегнана с паром. Маслянистый дестиллат извлечен эфиром, высушен хлористым кальцием и перегнан. При перегонке собраны фракции:

Фракция I, т. кип. 100—110° (750 мм); n_D^{20} 1,4950; выход 33,2 г. После вторичной разгонки на колонке Видмара т. кип. 109,5° (747 мм); n_D^{20} 1,4962; выход 25,4 г (50 %)

Найдено %: C 91,53; 91,53; H 8,85; 8,82
$C_6H_5CH_3$. Вычислено %: C 91,53; H 8,87

Для идентификации толуола, выделенного из фракции, из него был получен 2,4-динитротолуол, т. пл. 68—69° (литературные данные [16], т. пл. 70°); смешанная проба с синтетическим 2,4-динитротолуолом расплавилась при 68—70°.

Фракция II, т. кип. 84—91° (2—3 мм); n_D^{20} 1,5575; выход 73,6 г (88 %). При вторичной разгонке т. кип. 104—109° (13 мм); n_D^{20} 1,5602. После вымораживания (температура плавления кетона 27°) и перегонки при 103—104° (10 мм) n_D^{20} 1,5610; литературные данные [17] n_D^{20} 1,5622.

Найдено %: C 59,88; 59,95; H 5,92; 5,97; S 23,08; 22,98
$C_4H_2(CH_3)COCH_3$. Вычислено %: C 60,00; H 5,71; S 22,85

Оксим-2-метил-5-ацетилтиофена. Из 30 г указанного кетона с т. кип. 84—91° (2 мм) уже описанным выше способом было получено 27 г оксима с т. пл. 109—119°. После кристаллизации из спирта т. пл. 126—127°; литературные данные [15]: т. пл. 124—125,5°, [18] т. пл. 128°.

Найдено %: C 54,39; 54,40; H 5,73; 5,86; S 20,64
$C_4H_2S(CH_3)C(=N\cdot OH)\cdot CH_3$. Вычислено %: C 54,19, H 5,81; S 20,64

Температура плавления смешанной пробы с оксимом, полученным из синтетического 2-метил-5-ацетилтиофена, 126—127°.

Выделение *m*-ксилола и 2,5-диметилтиофена

2,5-Диметилтиофен-3-ацетилтиофен и *m*-ксилол. К охлажденному до 0° раствору 60 г фракции с т. кип. 134—138°, содержащей ~70% диметилтиофена, и 29,4 г хлористого ацетила при размешивании по каплям прибавлено 97,6 г хлорного олова, причем температура поддерживалась ~0°. Для завершения реакции смесь размешивалась еще в течение 2 час. при комнатной температуре. После этого прибавлено 100 мл воды, ксилольный слой отделен, нейтрализован 4—5 %-ным раствором едкого натра и перегнан с водяным паром; дестиллат промыт раствором соды, водой и извлечен эфиром. После высушивания эфир отогнан и остаток перегнан в вакууме. Получены фракции:

Фракция I, т. кип. 33—105° (12—14 мм); n_D^{20} 1,5029. После вторичной перегонки из колбы с дефлегматором т. кип. 135—140,5° (736 мм); n_D^{20} 1,4992; выход 12,9 г. Так как в выделенном ксилоле была найдена сера, то потребовалась вторичная обработка при помощи CH_3COCl и $SnCl_4$. Из 2,7 г такого ксилола после соответствующей обработки и перегонки при 751 мм были собраны: 1,1 г фракции с т. кип. 136—138° и 1,5 г с т. кип. 138—141°; n_D^{20} 1,4963.

Анализ ксилола с т. кип. 138—141°

Найдено %: C 90,85; 90,69; H 9,34; 9,48
$C_6H_4(CH_3)_2$ Вычислено %: C 90,56; H 9,44

По данным анализа методом комбинационного рассеяния света, проведенного М. И. Батуевым, главной составной частью выделенного продукта является *m*-ксилол.

После двух перегонок в вакууме была собрана фракция II с т. кип. 103—104° (10—11 мм); n_D^{20} 1,5448; выход 40,6 г. Для 2,5-диметил-3-ацетилтиофена, полученного из синтетического 2,5-диметилтиофена, n_D^{20} 1,5449; литературные данные [19]: n_D^{20} 1,5452.

Оксим 2,5-диметил-3-ацетилтиофена. Описанным выше методом из 33 г кетона с т. кип. 103—104° (10—11 мм) было получено 31,9 г оксима с температурой плавления после двукратной кристаллизации из спирта 82—83°. По литературным данным [19], температура плавления оксима 2,5-диметил-3-ацетилтиофена 83°. Смешанная проба полученного оксима (т. пл. 82—83°) с оксимом кетона, синтезированным из 2,5-диметилтиофена, расплавилась при 81,5—83°.

Найдено %: C 56,09; 56,51; H 6,47; 6,50; S 19,04; 18,95; N 8,28; 8,49
$C_4HS(:CH_3)_2C(NOH)CH_3$. Вычислено %: C 56,70; H 6,50; S 18,92; N 8,29

Выделение и отождествление 2-метил-5-этилтиофена

Вопрос о строении соединений ряда тиофена, заключающихся во фракции с т. кип. 156—163°, осложнился тем, что этому интервалу соответствуют температуры кипения 12 изомеров состава $C_7H_{10}S$. Поэтому, ограничив свою задачу определением природы гомолога тиофена, составляющего основную массу этой фракции, мы решили раньше всего выделить его в виде ртутного производного и, изучив его состав, установить число боковых цепей в этом гомологе. Так как упомянутая фракция содержала некоторое количество непредельных углеводородов, которые могли бы вступать во взаимодействие с солями ртути и тем самым осложнить задачу, необходимо было их удалить из фракции. С этой целью раствор 100 мл фракции (т. кип. 156—163°) в 100 мл этилового спирта взбалтывался с 1%-ным раствором перманганата калия в течение 1—2 мин. при 10—15°. Избыток окислителя был восстановлен раствором бисульфита натрия в кислой среде, верхний слой промыт 1%-ным раствором едкого натра, водой и высушен. При перегонке было получено 93,5 мл с т. кип. 159—163° (763 мм) с содержанием 19,6% S.

Получение ртутного производного из фракции с т. кип. 159—163° (763 мм) [13]. О п ы т 1. К раствору 10 г $(CH_3COO)_2Hg$ в 400 мл дистиллированной воды прибавлено 2 мл 67%-ной уксусной кислоты, раствор отфильтрован от незначительной мути в банку с притертой пробкой и туда добавлено 1,3 г фракции с т. кип. 159—163° (в 1,3 г фракции заключалось ~1 г алкилтиофенов состава $C_7H_{10}S$). При взбалтывании смеси в течение 4 час. при комнатной температуре (20—25°) постепенно выпадал белый кристаллический осадок. Смесь была оставлена на ночь при комнатной температуре; образовавшийся тяжелый белый осадок отфильтрован, промыт водой, затем спиртом. Хорошо отжатый мелко кристаллический осадок еще влажным был снят с фильтра, растерт в ступке с небольшим количеством ледяной уксусной кислоты, отфильтрован, вновь промыт спиртом и высушен при 105—110°. Выход 3,9 г.

Найдено %: Hg 62,84 (по Адамсу [20])
$C_4S(CH_3)(C_2H_5)(HgOCOCH_3)_2$. Вычислено %: Hg 62,36

О п ы т 2. К отфильтрованному раствору 35 г $(CH_3COO)_2Hg$ в 870 мл 69—70%-ной уксусной кислоты при 40—50° и размешивании прибавлено 6 г фракции с т. кип. 159—163° (содержащей ~77% соединений состава

$C_7H_{10}S$). Через 6—7 мин. начал выкристаллизовываться белый осадок. Затем температура была повышена до 60° и смесь размешивалась в течение 3 час. На следующий день выпавший кристаллический осадок был отфильтрован, промыт до нейтральной реакции теплой водой, затем спиртом; выход 19 г. После перекристаллизации 5 г из 85 мл ледяной уксусной кислоты получено 2,8 г вещества, высушенного при 105—110°. При быстром нагревании в капилляре вещество при 244—245° начинает темнеть и при 249—250° оно плавится с разложением

Найдено %: Hg 61,50; 62,30; C 20,35; 20,43; H 2,22; 2,34
$C_4S(CH_3)(C_2H_5)(HgOCOCH_3)_2$. Вычислено %: Hg 62,36; C 20,52; H 2,19

Синтез 3,4-ди-(ацетоксимеркур)-2-метил-5-этилтиофена из синтетического образца 2-метил-5-этилтиофена

2-Метил-5-этилтиофен. Этот гомолог тиофена, по литературным данным [21], получается с 40%-ным выходом при нагревании семикарбазона 2-метил-5-ацетилтиофена со щелочью. Нам этим путем удалось получить 2-метил-5-этилтиофен (т. кип. 158—160°; n_D^{20} 1,5078) лишь с 14%-ным выходом. Поэтому мы решили получить его из гидразона 2-метил-5-ацетилтиофена [22]. В литровую колбу с дефлегматором (длиной 24 см), снабженную нисходящим холодильником и термометром, погруженным ниже поверхности жидкости, введено 35 г 2-метил-5-ацетилтиофена (n_D^{20} 1,5605), 200 мл этиленгликоля (т. кип. 195—197°), 70 г 85%-ного гидразингидрата. Реакционная смесь нагревалась на масляной бане при постепенном повышении температуры в течение 40 мин. до 160° (температура масляной бани 180°). При этом отгонялась вода и небольшое количество (~1 г) 2-метил-5-ацетилтиофена. К охлажденной до 60° жидкости прибавлено 60 г измельченного едкого кали и нагревание продолжено до 170°. При 130° началось бурное выделение азота и отгонка 2-метил-5-этилтиофена. Последний извлечен эфиром, эфирная вытяжка промыта разбавленной (1 : 5) соляной кислотой, раствором соды, водой и высушена хлористым кальцием. Остаток после отгонки эфира перегонялся при атмосферном давлении. Получена фракция с т. кип. 158—159° (761 мм) в количестве 26,3 г; n_D^{20} 1,5073; литературные данные [21, 22] n_D^{20} 1,5073.

3,4-Ди(ацетоксимеркур)-2-метил-5-этилтиофена. 2 г синтетического 2-метил-5-этилтиофена [т. кип. 158—159° (761 мм)] прибавлены к профильтрованному раствору 5,1 г уксуснокислой ртути в 50 мл 67%-ной уксусной кислоты. Полученный раствор взбалтывался при 32—40° в течение 2 час.; через 10—15 мин. начинал выпадать белый кристаллический осадок. На следующий день осадок отфильтрован, промыт 70%-ной уксусной кислотой, затем горячей водой и спиртом. Выход 4,1 г (40%). После перекристаллизации вещества из ледяной уксусной кислоты получены белоснежные кристаллы (2 г) ртутного производного, которые были отфильтрованы, промыты ледяной уксусной кислотой, а затем спиртом.

Найдено %: Hg 62,43
$C_4S(CH_3)(C_2H_5)(HgOCOCH_3)_2$. Вычислено %: Hg 62,36

При нагревании в капилляре со скоростью 9° в минуту наблюдалась следующая картина: 3,4-ди(ацетоксимеркур)-2-метил-5-этилтиофен, синтетический, то же вещество, полученное из фракции с т. кип. 159—163°, а также смешанная проба обоих веществ начинали темнеть при 244—245° и оплавлялись с появлением черных блестящих точек при 249—250°. При дальнейшем нагревании капилляра, погруженного в серную кислоту, вещество не изменялось до 280°.

Отождествление 2-метил-5-этилтиофена в виде 3,4-дибром-2-метил-5-этилтиофенсульфона

3,4-Дибром-2-метил-5-этилтиофен из синтетического 2-метил-5-этилтиофена. К раствору 12,6 г 2-метил-5-этилтиофена в 20 мл сероуглерода при комнатной температуре в течение $1^1/_2$ час. был прибавлен раствор 36,7 г (11,7 мл) брома в 25 мл сероуглерода. Раствор кипятился в течение 10—15 мин., затем к нему добавлено 3 г CuCN [23]. Остаток после отгонки сероуглерода (при разрежении водоструйного насоса) кипятился в течение 15 мин. с раствором, содержащим 4 г KOH в 20 мл спирта, затем разбавлен водой и продукт реакции после подкисления соляной кислотой отогнан с паром. Получено 16,2 г (44,5%) масла, окрашенного в слабожелтый цвет. Выделенное вещество было высушено и перегнано в вакууме. Получено 12,8 г вещества с т. кип. 118—121° (7—8 мм); n_D^{20} 1,5904. При повторной перегонке вещество кипело при 119—121° (7—8 мм); n_D^{20} 1,5898.

Найдено %: C 29,98; H 2,85
$C_4S(CH_3)(C_2H_5)Br_2$. Вычислено %: C 29,60; H 2,82

3,4-Дибром-2-метил-5-этилтиофенсульфон. К раствору 2,9 г 3,4-дибром-2-метил-5-этилтиофена в 26 мл ледяной уксусной кислоты прибавлено 4 мл перекиси водорода в виде 30%-ного раствора; смесь при размешивании нагревалась при 60—80° в течение 30 мин. и при 78—81° в течение 5 час., после чего она была вылита в 200 мл. воды. Продукт реакции встряхивался два раза с 75 мл эфира; эфирная вытяжка высушена хлористым кальцием; эфир отогнан. Оставшееся густое красновато-коричневое масло при охлаждении и стоянии в течение 36 час. не закристаллизовывалось; однако после прибавления к маслу 5—6 мл сухого метилового спирта начал выпадать белый кристаллический осадок сульфона, количество которого заметно увеличивалось после охлаждения до —1°. Отфильтрованный сульфон был промыт небольшим количеством метилового спирта. Получено 0,55 г кристаллов с т. пл. 55—58°.

Выделившееся после испарения спирта масло было вновь обработано 2 мл перекиси водорода в ледяной уксусной кислоте при 60—75° в течение 12 час. и далее обработано, как указано выше. Получено дополнительно 0,70 г сульфона с т. пл. 54—58°. Общий выход 1,25 г (~40%). После перекристаллизации из метилового спирта сульфон плавился при 61—62°; при последующей кристаллизации температура плавления не изменялась

Найдено %: C 26,70; 26,76; H 2,45; 2,42
$C_4SO_2(CH_3)(C_2H_5)Br_2$. Вычислено %: C 26,59; H 2,55

3,4-Дибром-2-метил-5-этилтиофен из фракции с т. кип. 156—163°. 42 мл фракции с т. кип. 156—163° предварительно были обработаны для удаления непредельных углеводородов 2%-ным раствором перманганата калия два раза по 150 мл. После восстановления избытка окислителя раствором бисульфита натрия в кислой среде оставшееся масло три раза промыто водой, два раза 1%-ным раствором едкого натра и снова два раза водой, а затем высушено хлористым кальцием и перегнано при 159—163°. Получено 31,2 г фракции, содержащей 17,6% S (~70% 2-метил-5-этилтиофена). Она была растворена в 35 мл сероуглерода, и к полученному раствору при перемешивании в течение $1^1/_4$ часа добавлено 20 мл брома в 50 мл сероуглерода. Путем дальнейшей обработки (см. опыт бромирования синтетического метилэтилтиофена) получено 36,5 г масла, при разгонке которого в вакууме были собраны следующие три фракции:

Фр. I, т. кип. 45—100° (7—8 мм); 6,5 г; n_D^{20} 1,5025

Фр. II, т. кип. 100—122° (7—8 мм); 7,4 г; n_D^{20} 1,5738

Фр. III, т. кип. 122—124° (7—8 мм); 17,5 г; n_D^{20} 1,5880

Фракции II и III были объединены и вновь перегнаны. Собрано 16 г вещества с т. кип. 118—121° (7—8 мм); n_D^{20} 1,5880

Найдено %: C 30,08; 30,08; H 2,89; 2,83
$C_4S(CH_3)(C_2H_5)Br_2$. Вычислено %: C 29,60; H 2,82

3,4-Дибром-2-метил-5-этилтиофенсульфон из фракции с т. кип. 159—163°. К раствору 2,9 г дибромпроизводного (см. описание последнего опыта) в 25 мл уксусной кислоты, нагретому до 60°, при перемешивании прибавлялся 30%-ный раствор перекиси водорода (6 мл) в течение 26 час. при постепенном повышении температуры от 60 до 72°. После окончания нагревания раствор был вылит в 250 мл толченого льда; при этом тотчас же выпал мелкокристаллический бесцветный осадок вместе с небольшим количеством масла. На следующий день продукт реакции был охлажден до 2—3°, отфильтрован и промыт водой. Получено 1,65 г кристаллов с т. пл. 51—56°. После перекристаллизации из 8 мл метилового спирта получено 0,85 г вещества с т. пл. 61—62,5°. Температура плавления смешанной пробы с образцом синтетического сульфона 61—62,0°.

Найдено %: C 26,50; 26,31; H 2,47; 2,51
$C_4SO_2(CH_3)(C_2H_5)Br_2$. Вычислено %: C 26,59; H 2,55

ВЫВОДЫ

Показано, что основную массу легкой фракции тиофенароматической части кашпирского сланцевого газового бензина составляют следующие ароматические углеводороды и их аналоги из ряда тиофена: бензол, толуол, *m*-ксилол, тиофен, 2-метилтиофен, 2,5-диметилтиофен и 2-метил-5-этилтиофен.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
4.III.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Picon, Bull. Soc. chim. Fr. **1949**, 296.
2. H. Scheibler, Ber. **48**, 1815 (1915); **49**, 2595 (1916); **59**, 1198, (1926); Arch. Pharmaz. **258**, 70 (1920); Я. Додонов и Е. Сошественская, Ber. **59**, 2202 (1926); Изв. Сарат. О-ва естеств., вып. 1 (1924); вып. 4 (1925); вып. 1 (1927); W. Nitschke, диссертация 1940 г.; «Die Untersuchung des Karwendelschieferöles auf Tiophen und seine Homologen»; W. Steinkopf, W. Nitschke, Arch. Pharmaz. **278**, 360 (1940).
3. Г. Стадников и А. Вейцман, ЖРФХО **49**, 859 (1927).
4. А. Беркенгейм, Горючие сланцы, № 4, 25 (1933); В. Жунко, Л. Заглодин и Л. Лазебник, Краткий очерк химической технологии сланцев, Госхимтехиздат, 1934, стр. 83.
5. D. Desty, F. Fiedler, Ind. Eng. Chem. **43**, 905 (1951).
6. D. Rossini, B. Mair, A. Glasgow, Refiner Natural Gasoline Mfr. **19**, 438, 1940; Oil a. Gas. J. **39**, № 27, 158, 159, 219 (1940).
7. D. Haesnafe, F. Fidler, R. Lowry, Ind. Eng. Chem. **41**, 2691 (1949).
8. J. Mair, J. Res. Bur. Stand. **34**, № 5, 435, (1945); G. Dinnen, C. Bailey, J. Smith, J. Boll, Anal. Chem. **19**, 992 (1947); Исследование в области хроматографии, Изд. АН СССР, 1952, стр. 155—171; Е. А. Михайлова и Б. А. Казанский, Адсорбционно-хроматографический метод разделения углеводородов; J. Kinney, D. Smith, J. Boll, Anal. Chem. **24**, 1749 (1952); W. Kady, H. Seelig, Ind. Eng. Chem. **44**, 2636, (1952).
9. Г. Ландсберг, Б. Казанский, П. Бажулин, М. Батуев, А. Либерман, А. Платэ и Г. Тарасова, Комплексный метод детализированного исследования индивидуального состава бензинов, Гостоптехиздат, 1949, стр. 13—16.
10. Г. Стадников и Я. Гольдфарб, Ber. **61**, 2341 (1928); Я. Л. Гольдфарб, ЖРФХО **52**, 1083 (1930); «Синтезы органических препаратов», ИЛ, 1949, **2**, стр. 76.

11. H. Hartough, A. Kosak, J. Am. Chem. Soc. 68, 2639 (1946).
12. H. Hartough, A. Kosak, J. Am. Chem. Soc., 69, 3093, (1947); H. Hartough, L. Conley, J. Am. Chem. Soc. 69, 3096 (1947); J. Kellett, H. Rosmussen, Ind. Eng. Chem. 40, 384 (1948); «Синтезы органических препаратов», ИЛ, 1953, сб. 4, стр. 83.
13. H. Steinkopf, A. Killingstad, Ann. 532, 288 (1937); W. Steinkopf, W. Hanske, Ann. 527, 264, (1937); W. Steinkopf, W. Nitschke, Arch. Pharmaz. 278, 350 (1946); W. Steinkopf, A. Merckoll, H. Strauch, Ann. 545, 45 (1940); J. Kinney, G. Cook, Anal. Chem. 24, 1391 (1952).
14. G. Johnson, J. Am. Chem. Soc. 69, 150 (1947).
15. H. Hartough, A. Kosak, J. Am. Chem. Soc. 68, 2639, (1946); 69, 3098 (1947).
16. E. Huntress, S. Mulliken, Identification of pure compounds, 1941, стр. 520.
17. H. Hartough, A. Kosak, J. Am. Chem. Soc. 69, 3093 (1947).
18. P. Charbier, B. Tchoubcr, S. Le Tellier-Dupre, Bull. Soc. chim. Fr. 1946, 332
19. H. Hartough, J. Am. Chem. Soc. 75, 4033 (1951).
20. R. Adams, F. Roman, N. Sperry, J. Am. Chem. Soc. 44, 1791 (1922); Л. Г. Макарова и А. Н. Несмеянов, Синтетические методы в области металлоорганических соединений ртути, Изд. АН СССР, 1945, стр. 139.
21. A. Shepard, J. Am. Chem. Soc. 54, 2951 (1932).
22. W. King, F. Nord, J. Org. Chem. 14, 638, (1949).
23. J. Lecocq, Ann. chim. 3, 62 (1948).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1956, № 3

Х. М. МИНАЧЕВ, Н. И. ШУЙКИН, Л. М. ФЕОФАНОВА и Ю. П. ЕГОРОВ

ПРЕВРАЩЕНИЯ н.ДЕКАНА В ПРИСУТСТВИИ ПЛАТИНИРОВАННОГО ГЛИНОЗЕМА ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРЕ И ДАВЛЕНИЯХ ВОДОРОДА

В одной из предыдущих работ [1] нами были исследованы контактно-каталитические превращения н. гептана в присутствии Pt, Pd, Rh и Ru, отложенных на силикагеле, при 460° и 20 атм. давления водорода в установке проточного типа. Исследованием продуктов катализа было показано, что в этих условиях часть исходного н.гептана подвергается дегидроциклизации с образованием толуола:

$$CH_3(CH_2)_5 - CH_3 \rightarrow C_6H_5 - CH_3 + 4H_2,$$

а другая часть — изомеризации и гидрогенолизу в изоалканы состава $C_5 - C_7$. Наиболее активным катализатором в реакции изомеризации н.гептана оказался платинированный силикагель.

В настоящей работе изучались превращения н.декана в контакте с платинированным глиноземом при 460° и давлениях водорода в 30 и 50 атм. в проточной системе. Детальное исследование катализатов показало, что в принятых условиях исходный углеводород претерпевает ряд превращений в различных направлениях. Было установлено, что основными продуктами этих превращений являются изоалканы состава C_{10}, содержание которых в катализате достигало 36—38% в зависимости от давления. В катализатах, кроме того, были найдены изоалканы меньшего молекулярного веса, небольшое количество ароматических углеводородов, а также пяти- и шестичленные цикланы.

Особый интерес представляет образование в принятых условиях пяти- и шестичленных цикланов. Наличие пятичленных цикланов в катализатах показывает, что образование их имеет место не только под обыкновенным давлением на платинированном угле с большим содержанием платины (20%), как это показано Казанским и Либерманом с соавторами [2, 3], но и под давлением водорода на платино-глиноземном катализаторе, содержащем всего 1% Pt. Нам представляется, что стабилизирующий фактор давления водорода в определенных пределах позволит более отчетливо выявить оптимальные условия проведения дегидроциклизации алканов с образованием пятичленных цикланов и изучить механизм этой новой реакции, так как известно [4], что с повышением давления водорода эффект размыкания пентаметиленового цикла резко снижается. Результаты данной работы подтверждают, кроме того, установленный нами недавно [1] факт промежуточного образования гидроароматических углеводородов в реакции каталитической ароматизации (дегидроциклизации) алканов.

Таким образом, каталитический синтез пяти- и шестичленных цикланов из алканов наблюдается не только в условиях дегидрогенизационного

катализа по Зелинскому, но и в значительно отличающихся от них температурой, давлением, объемной скоростью контактирования, а также природой катализатора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез н.декана. н.Декан был получен по реакции Гриньяра действием масляного альдегида на гексилмагнийбромид. Полученный вторичный дециловый спирт дегидратировался над окисью алюминия при 320°. Продукт дегидратации после соответствующей очистки подвергался гидрированию в паровой фазе под обыкновенным давлением в присутствии 1%-ного платинированного угля при 210°. Полученный н.декан был обработан серной кислотой, раствором соды, водой и перегнан над натрием на колонке эффективностью в 36 теоретических тарелок. Свойства его следующие: т. кип. 173,5—174,5° (исправл.); n_D^{20} 1,4120; d_4^{20} 0,7306 и т. заст. —29,5—30°; найдено *MR* 48,45; вычислено *MR* для $C_{10}H_{22}$ 48,38. В литературе [5] для н.декана указаны следующие свойства: т. кип. 174,11°; n_D^{20} 1,4118; d_4^{20} 0,7299; т. заст. —29,67°.

Катализатор. Превращения н.декана изучались в присутствии 1%-ного платинированного глинозема, способ приготовления и свойства которого описаны в нашей предыдущей работе [6].

Условия проведения опытов. Опыты проводились при 460°; н. декан вводился в контакт с катализатором с объемной скоростью 1,1 час$^{-1}$ при молярном отношении водорода к углеводороду 5 : 1. Давление водорода составляло 30 и 50 атм. Кажущийся объем катализатора составлял 50 мл. Подробное описание аппаратуры и схема установки приведены в одной из наших предыдущих работ [1].

Исследование катализатов. Жидкие катализаты характеризовались определением удельного веса, коэффициента рефракции и содержанием ароматических углеводородов. Последние отделялись от нафтено-пара-

Таблица 1

Свойства катализатов н.декана, полученных в контакте с 1%-ным $Pt—Al_2O_3$

Давление H_2 в атм.	Колич. взятого в реакцию н.декана в г	Колич. полученного катализата в г	Газ и потери в %	Свойства катализатов			Состав газа в %	
				n_D^{20}	d_4^{20}	содержание ароматических углеводородов в объемн. %	H_2	C_nH_{2n+2}
30	162,0	157,0	3,0	1,4155	0,7324	3,0	97,8	2,2
50	68,5	65,5	4,3	1,4125	0,7306	Следы	96,3	3,7

финовой части углеводородов хроматографической адсорбцией на силикагеле [7]. Отделение н.алканов от изоалканов производилось обработкой смеси их мочевиной. Так как при обработке деароматизированной части катализата мочевиной в качестве разбавителя употреблялся циклогексан, от нее предварительно на колонке эффективностью в 33 теоретические тарелки отгонялись углеводороды, выкипавшие до 100°. Углеводороды отдельных классов, выделенные указанным путем, идентифицировались химическими и оптическими методами. В табл. 1 представлены свойства катализатов, полученных при проведении н. декана в контакте с платинированным глиноземом в указанных выше условиях.

Как видно из данных табл. 1, свойства катализатов, полученных при различных давлениях, существенно между собой не отличаются. Однако при увеличении давления с 30 до 50 атм. заметно снизилось содержание ароматических углеводородов в катализате и несколько увеличилось количество предельных углеводородов в газе.

Из катализата, полученного в результате проведения н.декана при 30 атм., путем адсорбции на силикагеле было выделено 4,6 г ароматических углеводородов, которые были перегнаны из небольшой колбы с дефлегматором при 750 мм; они обладали следующими свойствами: т. кип. 108—121° (основная масса выкипала при 108—114°); n_D^{20} 1,4955 и d_4^{20} 0,8630. Оптический анализ этой фракции показал, что она состоит из толуола с примесью ксилолов.

После определения свойств деароматизированной части катализата от нее на колонке в 33 теоретические тарелки были выделены углеводороды, выкипавшие до 100°. Свойства этих головных фракций приведены в табл. 2.

Таблица 2

Свойства фракций, отогнанных из парафино-нафтеновой части катализата перед обработкой ее мочевиной

№ опыта	Пределы выкипания фракции в °С	Количество		n_D^{20}	d_4^{20}	Анилиновая точка в °С
		в г	в весов. % на получ. катализат			
1	52—100*	6,2	4,0	1,4025	0,7233	52,2
2	50—100*	4,1	6,2	1,3870	0,6793	—

* Основная масса углеводородов в обоих случаях перегонялась при 65—100°.

Из данных, приведенных в табл. 2, видно, что свойства углеводородов головных фракций значительно различаются между собой, несмотря на очень близкие пределы их выкипания. Эти фракции были подвергнуты

Таблица 3

Свойства углеводородов после отделения мочевиной н. алканов от изоалканов

№ опыта	Свойства смеси изо- и н.алканов до обработки мочевиной		Свойства изоалканов, выделенных из смеси с н. алканами		Свойства н.алканов, вошедших в комплекс с мочевиной	
	n_D^{20}	d_4^{20}	n_D^{20}	d_4^{20}	n_D^{20}	d_4^{20}
1	1,4130	0,7332	1,4137	0,7405	1,4120	0,7314
2	1,4137	0,7346	1,4150	0,7410	1,4120	0,7298

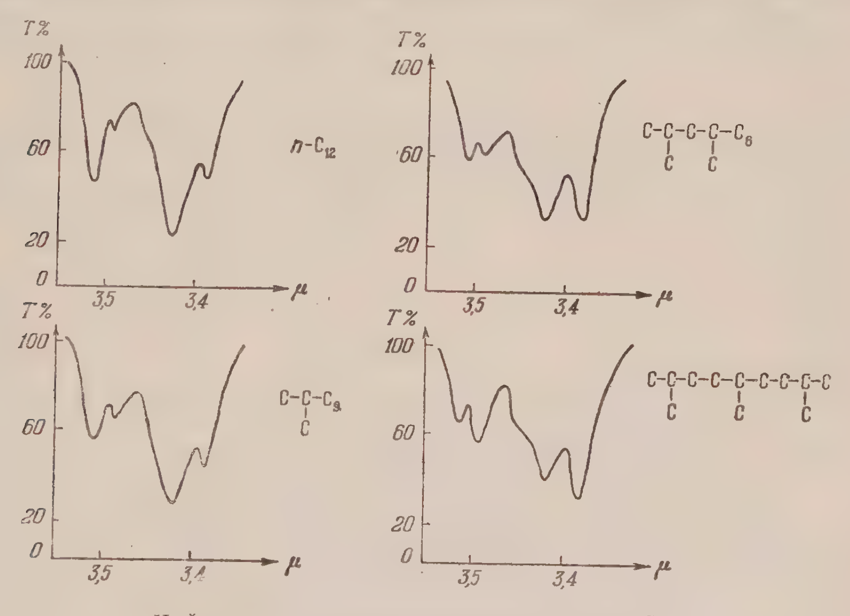
оптическому анализу. Исследование первой фракции с т. кип. 52—100° показало, что она состоит из смеси пятичленных цикланов (главным образом метилциклопентан) и изоалканов. Судя по анилиновой точке,

эта фракция содержит 55% цикланов (по расчету 55,8%). Фракция, выделенная из катализата, полученного при 50 атм., состояла в основной массе из 2- и 3-метилгексанов.

Разделение н.алканов и изоалканов при помощи мочевины. Как известно, за последние годы [8—9] метод отделения н.алканов от изоалканов при помощи мочевины получил весьма широкое распространение. Мы воспользовались этим методом для отделения в деароматизированных катализатах н.алканов от изоформ. В табл. 3 приведены свойства углеводородов нормального и изостроения после разделения их мочевиной.

Спектральный анализ продуктов катализа н.декана. Как известно, молекулярный спектральный анализ смесей сложных углеводородов области керосина (состава C_9 и выше) затрудняется как из-за недостатка эталонов на эти углеводороды, так и слабостью линий комбинационного рассеяния света. Поэтому сравнительно широкий интервал выкипания фракций, выделенных в результате разгонки, и вероятность присутствия в них разнообразных изомеров состава C_{10} не позволяли рассчитывать на удовлетворительные результаты их анализа методом комбинационного рассеяния света.

Для оценки степени разветвленности полученных нами углеводородов мы воспользовались закономерностями, найденными одним из нас и основанными на новом отнесении частот к области CH-колебаний [10]. Если сопоставить инфракрасные спектры поглощения этой области (2800—2970 $см^{-1}$) для алканов состава C_{12} различной степени разветвленности (числа CH_3-групп), то получим графическую зависимость, изображенную на фигуре. В случае алканов другого состава характер изменения



Инфракрасные спектры алканов состава C_{12}

пиков будет аналогичным. Наибольшие изменения при увеличении числа CH_3-групп наблюдаются на пиках 3,51, 3,42 и 3,38 μ; при этом с ростом разветвленности закономерно уменьшаются первые два пика и возрастает третий. Первые два пика связаны с числом CH_2-групп, а последний с CH_3-группами. Если получить все спектры в одинаковых условиях, то по величине отношений коэффициентов поглощения пиков 3,51 к 3,38 и 3,42 к 3,38 μ можно судить с достаточно большим приближением о степени разветвленности углеводорода или углеводородной смеси. Для этого мы выбрали следующие условия: спектрометр ИКС-11, щель 0,2 мм, кон-

центрация углеводорода в CCl_4 1 : 50 по объему. Контрольные опыты на искусственных бинарных и тройных смесях дали удовлетворительные результаты (ошибка ~10%).

Таблица 4

Фракционный состав и свойства н.алканов, выделенных из катализатов н.декана, полученных на $Pt — Al_2O_3$

№ опыта	Вес взятых в разгонку н. алканов в г	№ фракции	Пределы выкипания в °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Количество в г	Выход фракций в вес. %		
							на взятую смесь	на катализат	на исходный углеводород
1	86,0	I	165—173	1,4125	0,7325	5,5	6,4	3,5	3,4
		II	173—174,5	1,4120	0,7304	77,1	90,0	49,1	47,6
		III	174,5—175,5	1,4120	0,7306	2,5	2,9	1,9	1,8
			Остаток	—	—	0,3			
2	34,8	I	135—150	1,3875	0,7113	1,0	2,9	1.5	1,5
		II	150—172	1,4140	0,7307	2,5	7,2	3,8	3,7
		III	172—174,5	1,4125	0,7310	27,5	79,0	42,0	40,1
		IV	174,5—175,5	1,4125	0,7315	2,6	7,5	4,0	3,8
			Остаток	—	—	0,4	—	—	—

Так как фракции, выделенные нами из изопарафиновой части катализатов н.декана в опытах при 30 и 50 атм. (см. табл. 4 и 5), по своим свойствам отличались сравнительно мало, для спектроскопического исследования одинаковые фракции были объединены. Исследование их дало следующие результаты. Для фракции I с т. кип. 100—130° были получены спектры комбинационного рассеяния и удалось обнаружить изо-

Таблица 5

Фракционный состав и свойства изоалканов, выделенных из катализатов н.декана, полученных на $Pt — Al_2O_3$

№ опыта	Вес взятых в разгонку изоалканов в г	№ фракции	Пределы выкипания в °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Количество в г	Выход фракции в вес. %		
							на взятую смесь	на катализат	на исходный углеводород
1	49,0	I	100—130	1,4105	0,7592	3,5	7,1	2,3	2,2
		II	130—155	1,4095	0,7315	7,8	16,0	5,0	4,8
		III	155—160	1,4130	0,7285	1,2	2,5	0,8	0,7
		IV	160—164	1,4140	0,7365	5,5	11,3	7,2	3,4
		V	164—167	1,4140	0,7315	11,8	24,1	8,2	7,3
		VI	167—170	1,4128	0,7352	17,0	34,7	11,0	10,5
		Остаток	—	—	—	0,4			
2	20,3	I	100—130	1,4080	0,7479	1,7	8,4	2,6	2,5
		II	130—155	1,4095	0,7299	4,5	4,5	22,2	6,9
		III	155—160	1,4130	0,7285	0,5	2,5	0,8	0,7
		IV	160—164	1,4148	0,7365	2,3	10,8	3,4	3,2
		V	164—167	1,4142	0,7317	5,3	24,8	8,1	7,8
		VI	167—170	1,4128	0,7350	4,4	21,7	6,7	6,4
		Остаток	—	—	—	0,3			

алканы (вероятно, состава C_8) в смеси с метилциклогексаном. С целью уточнения оптического анализа 3,4 мл этой фракции были подвергнуты дегидрогенизационному катализу при 300° на платинированном угле. Полученный катализат показал n_D^{20} 1,4160 (исходная фракция имела n_D^{20} 1,4105). Этот катализат был просульфирован, полученная сульфокислота разложена по Кижнеру. В результате было выделено 0,3 г вещества, УФ спектр которого показал присутствие толуола, что хорошо согласуется с показаниями спектра комбинационного рассеяния света.

Фракция II с т. кип. 130—155° представляла собой смесь изоалканов состава C_9 — C_{10}, в которой моно- и дизамещенные углеводороды присутствовали приблизительно в одинаковых количествах. Фракция III, выкипавшая в пределах 155—160°, состояла приблизительно на 40% из монозамещенных и на 60% из дизамещенных алканов состава C_{10}. Фракция IV с т. кип. 160—164° содержала ~70% моно- и 30% дизамещенных алканов состава C_{10}. Фракция V с т. кип. 164—167° состояла из монозамещенных изоалканов состава C_{10}. Фракция VI с т. кип. 167—170° содержала приблизительно 75% монозамещенных C_{10} и 25% неизмененного н.декана.

Таким образом, комбинированный метод, примененный для исследования катализата н.декана, позволил установить в нем присутствие пятичленных и шестичленных цикланов.

ВЫВОДЫ

1. Исследованы контактно-каталитические превращения н.декана при 460° в присутствии платинированного глинозема в проточной системе под давлением водорода в 30 и 50 атм.

2. Показано, что в описанных условиях этот углеводород претерпевает ряд глубоких превращений: в продуктах реакции найдены ароматические углеводороды, пяти- и шестичленные цикланы и моно- и дизамещенные изоалканы состава C_7 — C_{10}. Содержание монозамещенных деканов в общей массе изодеканов достигает 70%.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
25.III.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Х. М. Миначев, Н. И. Шуйкин, Л. М. Феофанова, Е. Г. Трещова и Т. П. Юдкина, Изв. АН СССР, ОХН, **1954**, 1067.
2. Б. А. Казанский, А. Л. Либерман, Т. Ф. Буланова, В. Т. Алексанян и Х. Е. Стерин, ДАН **95**, 77 (1954).
3. Б. А. Казанский, А. Л. Либерман, В. Т. Алексанян и Х. Е. Стерин, ДАН 95, 281 (1954).
4. Б. А. Казанский и Е. М. Терентьева, ДАН **72**, 511 (1950).
5. Р. Д. Оболенцев, Физические константы углеводородов жидких топлив и масел, Гостоптехиздат, М., 1953, стр. 38.
6. Н. И. Шуйкин, Х. М. Миначев, Л. М. Феофанова, Е. Г. Трещова и Т. П. Юдкина, Изв. АН СССР, ОХН, **1955**, 501.
7. Б. А. Казанский, А. Ф. Платэ, Е. А. Михайлова, А. Л. Либерман, М. И. Батуев, Т. Ф. Буланова и Г. А. Тарасова, Изв. АН СССР, ОХН, **1954**, 266.
8. W. I. Zimmerschied, R. A. Dinerstein, A. W. Weitkamp, R. F. Marschner, Ind. Eng. Chem. 42, № 7, 1300 (1950).
9. Л. М. Розенберг и И. С. Генех, ДАН **84**, 523 (1952).
10. Ю. П. Егоров, Изв. АН СССР, серия физ. № 6, 703 (1954).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1956, № 3

Е. Д. КАВЕРЗНЕВА, В. И. ИВАНОВ, А. С. САЛОВА и С. А. КИСТЬ

ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ МАКРОМОЛЕКУЛЫ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПОД ВЛИЯНИЕМ ОКИСЛИТЕЛЕЙ

СООБЩЕНИЕ 9. ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ ОКИСЛЕНИИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ДВУОКИСЬЮ АЗОТА

Работами Шорыгина и Хайт [1] было показано, что при действии газообразной двуокиси азота на целлюлозу практически не происходит образования нитроэфиров, но полученный продукт реакции полностью растворяется в горячем растворе соды. Действие окислов азота на целлюлозу по своим результатам резко отличается от действия других окислителей и дает возможность, почти не нарушая внешнего вида волокна и его прочности, вводить в него большое количество карбоксильных групп. При этом волокно приобретает кислые свойства и становится легко растворимым в щелочах. Поэтому вначале эта реакция была воспринята как специфическое окисление первичных гидроксильных групп у C_6 глюкозных остатков до COOH:

—O—(кольцо)—O— с CH_2OH $\xrightarrow{+O}$ —O—(кольцо)—O— с COOH

С 1942 г. окислением целлюлозы окислами азота занимались Кенион и сотрудники [2], которые опубликовали первую систематическую работу по этому вопросу и запатентовали этот метод окисления. В дальнейших работах они исследовали метод количественного определения COOH-групп в получаемых оксицеллюлозах [3], растворимость их в щелочах [4] и возможный механизм реакции [5]. Результаты, полученные ими, были проверены Маурер и Рейфом [6], которые получили при достаточно длительном окислении препараты с содержанием COOH-групп, близким к теоретически возможному при окислении одной гидроксильной группы в глюкозном остатке (23,50%; по теории 25,5%). Исследование влияния условий окисления и свойств солей, образующихся при взаимодействии оксицеллюлоз с различными катионами металлов, проведено Пфейфером [7]. Результаты этих исследований привели к тому, что почти безоговорочно принятая вначале специфичность окислительного действия двуокиси азота на углеводы, приводящая будто бы к окислению только первичных OH-групп, стала подвергаться сомнениям.

Кенион в первых своих работах объяснял высокие медные числа и легкую гидролизуемость в щелочной среде целлюлозы, окисленной окислами азота, накоплением большого количества электроотрицательных COOH-групп. Такое представление было явно недостаточно, если учесть, что альгиновая и пектиновая кислоты вполне устойчивы к щелочам. Позднее Кенион высказал предположение, ссылаясь на наши работы [8], что при окислении образуются кетонные группы и происходят другие не установленные еще окислительные изменения. В новейших работах Невель [9] и Набар и Падманабан [10] ищут объяснения характерных особенностей

этих оксицеллюлоз в предполагаемом наличии в них различных функциональных групп (кетонных, диальдегидных). По опытам Невеля связывание кислорода в окисленных препаратах может быть выше того, которое соответствует двум атомам на глюкозный остаток, а содержание COOH-групп может превышать теоретически возможное (было найдено 700 мМ COOH на 100 г оксицеллюлозы при 568 мМ по расчету). Следовательно, кроме окисления первичных гидроксилов, происходят и другие окислительные реакции.

Несмотря на значительное количество исследований, механизм окисления целлюлозы окислами азота еще не изучен и далеко неясны те химические превращения, которые протекают при этой реакции. В большинстве руководств по химии целлюлозы и древесины, например «Химия древесины» Хегглунда, 1952 г., двуокись азота до сих пор относится к числу специфических окислителей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе была поставлена цель уточнить химические превращения целлюлозы при действии окислов азота.

Опыты проведены на хлопковой очищенной и отбеленной целлюлозе, взятой в виде марли и ваты. Для проведения намеченного исследования была собрана установка для получения двуокиси азота, для ее сушки и перегонки, а также установка для проведения окисления целлюлозы. Исходными соединениями для получения двуокиси азота служили азотная кислота (уд. вес 1,32—1,35) и техническое сернистое железо. Полученные окислы подвергались доокислению, сушке P_2O_5 и перегонке; т. кип. 21,2—21,5°; выход 300—400 г на 1,5 л HNO_3.

Окисление целлюлозы производилось в стеклянном приборе емкостью ~11 л, соединенном с приемником для окислов азота, снабженным обратным холодильником. Избыточные газы удалялись из системы через холодильник и поглотитель со щелочью. В большинстве опытов в приемник для окислов азота вводилось некоторое количество P_2O_4 для связывания образующейся воды, но полное удаление следов воды не входило в условия опыта и целлюлоза для окисления бралась в воздушно-сухом состоянии.

О п и с а н и е о п ы т о в. 50—100 г целлюлозы в виде медицинской марли или ваты помещали на стеклянной подставке или намотанными на алюминиевую сетку в большой эксикатор, служивший реактором. В колбу с P_2O_5, связанную с эксикатором двумя вводами, наливали нужное количество NO_2 (обычно от 0,5 до 2,0 частей NO_2 на 1 часть целлюлозы) и соединяли ее с обратным холодильником. Окисление производилось при комнатной температуре в течение 24—96 час. После окончания реакции оставшиеся окислы вытеснялись из прибора сухим воздухом, целлюлозу переносили в холодную дестиллированную воду и промывали восемь раз с настаиванием в воде. Последняя промывная вода после 60-минутного стояния с оксицеллюлозой имела кислотность, не более чем 0,003%, в расчете на азотную кислоту. Сушку оксицеллюлозы производили при температуре не выше 50°, так как от высокой температуры она желтеет. Полученные образцы подвергались анализу на содержание влаги, золы, азота и функциональных групп, а именно общих [11] и уроновых карбоксилов [12], альдегидных [13] и общих карбонильных [14] групп по ранее описанным и частично измененным нами [15] методам. Кроме того, было определено содержание группировок углекислых эфиров [16], азота нитроэфирных групп и α-оксикетонных групп.

Разработанные для оксицеллюлоз методы определения функциональных групп в приложении к данному виду оксицеллюлоз потребовали тщательной проверки и значительной доработки. Ввиду кислых свойств препаратов оказалось необходимым при определении общих карбоксильных групп по кальцийацетатному методу увеличить концентрацию ацетата,

чтобы избежать слишком сильного падения pH раствора, а также концентрацию боратного буфера при иодометрическом определении альдегидных групп.

Качественная характеристика полученных препаратов. Все препараты целлюлозы, окисленные NO_2, были резко кислыми и имели в воде pH от 2,7 до 4,0; давали положительную реакцию на лактонную группу с $FeCl_3$ после конденсации с гидроксиламином и на эндиольную группу с реактивом Бенедикта и отрицательную реакцию на перекисные соединения с KJ; механическая прочность их была немного снижена по сравнению с исходной целлюлозой и по мере хранения заметно падала.

Функциональные группы окисленных NO_2 целлюлоз

а) Природа карбоксильных групп. Как следует из анализов, основное количество карбоксильных групп относится к уроновым карбоксилам и, следовательно, образуется у 6-го атома углерода (см. табл. 1).

Однако из табл. 1 видно, что за вычетом уроновых COOH-групп остается ~20% карбоксильных групп, которые должны находиться в других местах глюкозных остатков. Полученные цифры не имеют абсолютного значения, но они отражают тот факт, что в оксицеллюлозах не все карбоксильные группы одинаковы по своим химическим свойствам. Количество найденных неуроновых карбоксилов соответствует в среднем 5—10 на 100 глюкозных остатков. Такое количество может разместиться на концах цепей макромолекул только при очень низкой степени полимеризации порядка 20—10, при которой препарат становится хрупким, теряет волокнистое строение и дает растворы с ничтожной вязкостью. Молекулярный вес оксицеллюлоз, полученных при действии NO_2, не удается измерить существующими для этой цели методами. Все же есть все основания считать эти целлюлозы достаточно высокомолекулярными веществами. Хлопковые волокна при окислении NO_2 теряют часть своей механической прочности, но по виду мало отличаются от неокисленных волокон; при растворении их в NH_4OH они дают гели. По нашим опытам при растворении в 0,2%-NaOH вязкость 0,5%-ных растворов оксицеллюлоз вначале велика, но затем быстро падает (фиг. 1).

Таблица 1

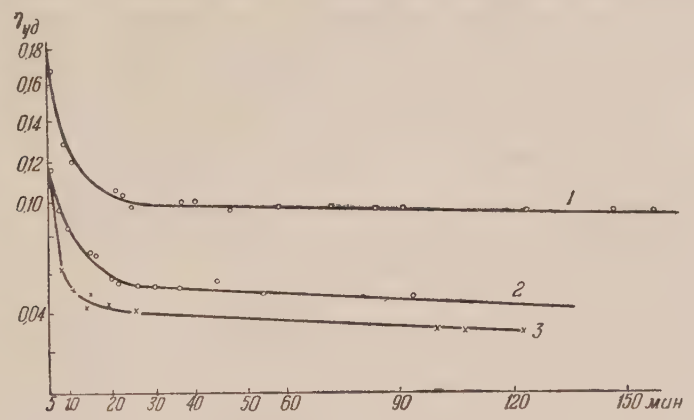
Природа карбоксильных групп в целлюлозах, окисленных NO_2

№ опыта	Общие COOH в %	Уроновые COOH в %	Неуроновые COOH в %	$\frac{\text{COOH уроновых}}{\text{COOH общих}}$ в %
8	10,90	8,95	1,95	82,1
6	12,08	9,4	2,68	77,8
7	12,53	11,09	1,44	88,5
9	14,80	11,65	3,15	78,7

Все это говорит за достаточно высокую степень полимеризации окисленных препаратов. В таком случае найденное число неуроновых карбоксилов не может разместиться на концах цепей и остается допустить, что часть их образована за счет окисления вторичных гидроксильных групп с разрывом C—C-связи в пирановом кольце.

В работах Кеннона и сотрудников [2] указывается на обратное, найденному нами, соотношение общих и уроновых COOH-групп с преобладанием последних. Причина лежит в том, что при определении общих COOH-групп в опытах Кеннона происходило слишком большое снижение pH из-за недостаточного количества буфера и не достигалась полнота реакции. В работах Невеля [9] наблюдалось соотношение COOH-уроновых к COOH-общим, близкое к тому, что установлено нами.

б) Альдегидные группы в целлюлозах, окисленных NO_2. Независимо от глубины окисления содержание альдегидных групп при окислении двуокисью азота очень мало (табл. 2). Альдегидные группы определялись иодометрически. Окисление гипоиодитом



Фиг. 1. Падение вязкости с изменением времени для растворов оксицеллюлоз в 0,2%-ном NaOH (температура опытов 20 ± 0,05°; измерение через 4—5 мин. после начала растворения); *1* — для препарата № 6 при концентрации 0,5%; *2* — для препарата № 6 при концентрации 0,4%; *3* — для препарата № 2 при концентрации 0,4%

происходило в буферной среде при pH ~9 (0,1 *M* $Na_2B_4O_7$, и температуре 25° в течение 1,5 час. В этих условиях, как следует из наших работ [17], α-оксикетонные группы не окисляются, а потому не мешают определению.

Таблица 2

Содержание альдегидных групп в целлюлозах, окисленных NO_2

№ опыта	Условия окисления	COOH-группы в %	Альдегидные группы в %	Число альдегидных групп на 100 глюкозных остатков
16	70 час., 21—25°	11,45	0,04	0,24
6	48 час., 20—22°	12,08	0,05	0,30
15	72 час., 20—23°	14,0	0,02	0,12
9	92 час., 15—20°	14,8	0,06	0,35
Л1	96 час., 16—20°	17,2	0,04	0,24
Л11	96 час., 16—20°	16,8	0,07	0,42

Нельзя исключить возможность, что некоторое количество альдегидных групп существует в этих целлюлозах в связанном виде, входя в состав ацетальных или ацилальных групп. Последние очень чувствительны к щелочной среде и должны реагировать с иодом в условиях определения альдегидных групп; поэтому они фактически ведут себя как свободные альдегиды. Ацетальные связи более устойчивы и могут остаться не учтенными при иодометрическом определении. Но свободных альдегидных групп, вызывающих падение устойчивости целлюлоз, окисленных гипохлоритом, перекисью водорода и другими окислителями, в изучаемых в настоящей работе оксицеллюлозах содержится ничтожное количество. Следует отметить, что при хранении препаратов целлюлоз, окисленных NO_2, количе-

ство альдегидных групп в них очень быстро начинает увеличиваться, так что указанные в таблице величины могут быть установлены только на свежеокисленных препаратах.

в) Кетонные группы в целлюлозах, окисленных NO_2. Было очень важно установить, имеются ли в составе оксицеллюлоз кетонные группы, присутствие которых не раз уже обсуждалось без достаточных для решения этого вопроса оснований. Затруднение состоит в том, что для количественного определения карбонильных групп в оксицеллюлозах до сих пор применялся только разработанный Мизук и Пэрвис [11] применительно к целлюлозам гидроксиламинный способ. Для исследования целлюлоз, окисленных NO_2, он не применим, так как эти оксицеллюлозы содержат значительное количество лактонных групп, реагирующих с гидроксиламином [18] в условиях определения карбонилов; поэтому результаты определения получаются преувеличенными. Кроме того, нейтрализация карбоксильных групп в этих оксицеллюлозах перед определением карбонилов неосуществима без заметного перехода части препарата в раствор. Мы попытались разомкнуть лактонные связи путем доведения препаратов постепенным подщелачиванием до pH 8,5, и затем определяли карбонильные группы. Однако даже кратковременное пребывание в щелочной среде приводило к образованию новых альдегидных групп. Не лучшие результаты дало одночасовое нагревание с 1%-ной HCl для размыкания лактонов; и в этом случае отмечался небольшой гидролиз и прирост альдегидов. Поэтому мы остановились для определения карбонильных групп в исследуемых оксицеллюлозах на разработанном нами [19] спиртовом варианте гидроксиламинного метода с проведением определения при pH 4 и раствором $NH_2OH \cdot HCl$ в 90%-ном спирте; при этом pH среды лактонные группы не участвуют в реакции. Так как кислотность оксицеллюлоз очень велика и ее не удается полностью подавить спиртовой средой и проведением реакции при pH 4, то в результаты титрования вносилась поправка на остаточную кислотность оксицеллюлозы. Для этого отдельная навеска оксицеллюлозы в 90%-ном спирте без гидроксиламина доводилась 0,1 N NaOH до pH 3,2.

Правильность определения карбонильных групп была проверена по содержанию азота в препаратах после оксимирования в кислой спиртовой среде с последующей промывкой препаратов спиртом. Содержание азота составляло за вычетом азота нитроэфирных групп 91—95% от вычисленного на основании найденного титрованием количества карбонильных групп (табл. 3).

Таблица 3

Проверка метода определения карбонильных групп по содержанию азота в препаратах после конденсации с $NH_2OH \cdot HCl$

№ опыта	Содержание N до конденсации с $NH_2OH \cdot HCl$ в %	Содержание N после конденсации с $NH_2OH \cdot HCl$ в %	Прирост N за счет конденсации в мг-экв. на 100 г	Найдено карбонильных групп титрованием в мг-экв. на 100 г	$\frac{N}{CO}$ в %
30	0,16	1,51	96	105	91,8
32	0,18	1,75	112	123	91,0
1-с	0,18	1,75	112	117	95,7

В составе окисленных глюкозных остатков имеются монокетонные группы и, вероятно, также дикетонные. Присутствие α-оксикетонных групп подтверждается разработанной нами для целлюлоз эндиольной реакцией с фосфорно-мышьяково-вольфрамовым реактивом (Бенедикта)

[17]. Эта реакция приводит к темносинему окрашиванию со всеми окисленными NO_2 целлюлозами, что свидетельствует о высоком содержании в них оксикетонных групп. Ориентировочные количественные определения оксикетонных групп при помощи этой реакции дали для оксицеллюлоз, окисленных NO_2, намного более высокие значения, чем для других типов оксицеллюлоз.

Содержание в окисцеллюлозах, полученных окислением окислами азота, общих карбонильных, альдегидных, кетонных и оксикетонных групп приведено в табл. 4.

Таблица 4

Содержание карбонильных групп в оксицеллюлозах, окисленных NO_2

№ препарата	COOH в %	Общие карбонильные группы в %	Альдегидные группы в %	Кетонные группы в %	α-Оксикетонные группы в %
28	1,93	0,54	0,43*	0,11	0,095
33-л	7,5	1,02	0,02	1,00	—
34-л	9,9	3,04	0,01	3,03	—
30	11,8	2,94	0,26*	2,72	0,62
1-сер.	17,20	3,28	0,04	3,24	—
32	17,21	3,40	0,35*	3,05	0,58

* Препараты хранились в течение 9 месяцев.

Для определения α-оксикетонных групп навески по 0,1 или 0,05 г оксицеллюлозы в больших пробирках залиты 1 мл 10%-ной Na_2CO_3 и нагреты 20 мин. на водяной бане при 80°. После охлаждения добавлено по 0,5 мл реактива Бенедикта и через 15 мин. доведено водой до общего объема в 30 мл. Интенсивность окраски измерена после фильтрования раствора через стеклянный фильтр на фотометре с желто-зеленым светофильтром М-57 (574 mμ). Содержание оксикетонных групп вычислено по шкале, установленной по аскорбиновой кислоте при проведении реакции в тех же условиях, но без нагревания с содой. В процентном отношении в начале окисления преобладают α-оксикетонные группы, а в более поздних стадиях реакции — другие, вероятно, дикетонные группировки (табл. 5).

Таблица 5

Содержание α-оксикетонных групп на разных стадиях окисления целлюлозы

№ препарата	Количество групп на 100 глюкозных остатков			оксикет. / общ. кет. в %	Мол. вес структ. един.
	COOH	общ. кетонных	оксикетонных		
28	7,0	0,64	0,55	86	163,1
30	44,3	16,38	3,74	23	168,6
19	53,9	18,80	3,65	19	170,0
32	65,8	18,72	3,56	24	172,0

г) Группировки углекислых эфиров. Глюкозные остатки в целлюлозной цепи, окисленные с расщеплением цикла и с обра-

зованием группировки углекислых эфиров, (—O—, COOH, O, C—O—, O, CH_2OH) должны быть особенно чувствительны к действию щелочной среды. Проведенные с целью определения этих группировок анализы (табл. 6) по разработанной нами методике [16] показали, что при окислении NO_2 практически таких группировок не образуется, так как препараты не отщепляли CO_2 при обработке 1%-ной NaOH на холоду.

Таблица 6

Отщепление CO_2 из оксицеллюлоз при обработке щелочами

№ препарата	COOH-группы в %	Выделилось CO_2 в % от навески	Выделилось молей CO_2 на 100 глюк. остатков
Неокисл. целлюлоза	0,04	0,017	0,067
27	2,50	0,018	0,071
22	6,35	0,077	0,30
26	13,30	0,081	0,32

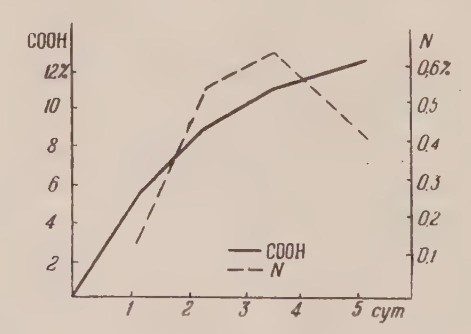
Таблица 7

Формы азота в целлюлозах, окисленных NO_2

№ препарата	COOH-групп в %	Азот		
		общий в %	нитроэфиров в %	разность
28	12,93	0,72	0,71	0
27	2,53	1,26	1,03	+0,23
22	6,35	2,54	2,33	+0,21
26	13,3	0,21	0,11	+0,10

Следы CO_2, образующиеся из сильно окисленных препаратов, вероятно, происходят от декарбоксилирования не вполне устойчивых продуктов окисления и не могут служить доказательством наличия углекислых эфиров.

д) Природа азота в целлюлозах, окисленных NO_2. После окисления NO_2 целлюлозы, как правило, всегда содержат некоторое количество азота, которое колеблется в значительных пределах в зависимости от условий окисления. Содержание азота в процессе окисления сначала растет, а через некоторое время начинает падать, что показано на фиг. 2. Общий азот был определен по Кьельдалю с предварительным восстановлением его цинком и салициловой кислотой.



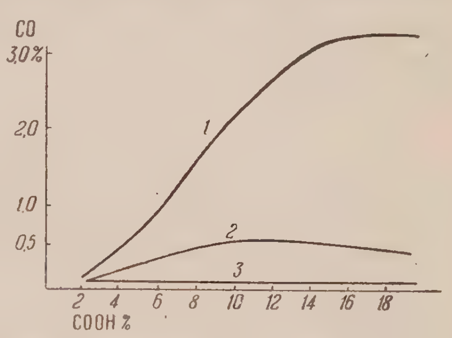
Фиг. 2. Изменение содержания азота и COOH-групп в целлюлозе по мере окисления

Кроме того, был определен азот нитроэфирных групп по Шульц-Тиманну [20] (восстановление с $FeCl_2$ и объемное определение выделившейся NO). Оба метода дали очень близкие результаты, что говорит в пользу того, что в оксицеллюлозах весь присутствующий азот находится в виде эфирных групп (табл. 7).

Обсуждение результатов опытов

Согласно механизму окисления, предложенному Кенионом и сотрудниками, окисление целлюлозы двуокисью азота начинается с нитрования первичных OH-групп следами присутствующей азотной кислоты. Вторая стадия реакции состоит в окислительном денитровании нитроэфирных групп под действием N_2O_4 в присутствии HNO_3. Наличие азота в оксицеллюлозах объясняется этими авторами этерификацией небольшого количества вторичных гидроксилов, которые не подвергаются последующему омылению. Наши опыты окисления двуокисью азота целлюлозы, а также простейших гидроксилсодержащих соединений [21] согласуются с промежуточным образованием нитроэфирных групп при окислении. Однако это представление надо расширить, так как в реакцию вовлекаются не только первичные, но и вторичные OH-группы. Как следует из наших исследований, при реакции NO_2 с изопропиловым спиртом происходит промежуточное образование нитроэфира. При омылении последнего образуется ацетон. Аналогичные реакции были установлены для первичных и вторичных OH-групп в ряде соединений (этиленгликоль, 1,2-пропиленгликоль, метилглюкозид).

Образование кетонных групп в оксицеллюлозах доказывает, что и в полисахаридах вторичные OH-группы могут реагировать по этому механизму, т. е. после образования нитроэфира в определенных условиях может происходить отщепление эфирной группы с одновременным окислением ее.



Фиг. 3. Изменение содержания карбонильных групп в зависимости от глубины окисления целлюлозы: *1* — кетонные группы; *2* — α-оксикетонные группы; *3* — альдегидные группы

Проведенная работа показала, что окисление целлюлозы двуокисью азота неспецифично, так как вызывает окислительные изменения молекулы в различных направлениях. В то же время эти изменения достаточно характерны, чтобы дать основание выделить этот окислитель в особую группу. Окислению подвергаются как первичные, так и вторичные гидроксильные группы с образованием соответственно карбоксильных групп у 6-го углеродного атома и кетонных групп у C_2 или C_3. Окисление первичных OH-групп проходит во много раз интенсивнее окисления вторичных гидроксилов, что хорошо согласуется с представлением об образовании нитроэфиров на первой стадии реакции. Происходит также дальнейшее окисление кетонных групп с расщеплением цикла, но в сравнительно незначительной степени. Альдегидные группы практически отсутствуют или количество их ничтожно. Содержание кетонных групп растет параллельно с образованием карбоксилов и может достигнуть более 18 на 100 глюкозных остатков (фиг. 3).

Судя по интенсивности эндиольной реакции, значительная часть кетонных групп присутствует в виде α-оксикетонов, количество которых в начале реакции почти соответствует общему содержанию кетонов, а затем в процентном отношении к числу общих кетонных групп снижается.

O, OH, CH_2OH $\xrightarrow{NaOH}$ OH, OH, CH_2OH

Некоторые авторы отмечают значительное сходство свойств у оксицеллюлоз, полученных окислением NO_2 и иодной кислотой, а именно, высокую

неустойчивость обоих типов оксицеллюлоз в щелочной среде [10], образование новых карбоксильных групп при стоянии в щелочной среде, нерастворимость нитроэфиров и др. [22], и склонны объяснять это сходство присутствием в препаратах целлюлоз после действия NO_2 диальдегидных группировок. Прямое определение показывает, что альдегидных групп в этих оксицеллюлозах очень мало, кроме того, имеющиеся в них в большом количестве оксикетонные группы по своему влиянию на свойства оксицеллюлоз весьма близки к диальдегидным: они также вызывают резкое падение щелочеустойчивости, при воздействии щелочей переходят в эндиолы и далее при окислительном разрыве кольца дают новые карбоксильные группы; поэтому нет никакой необходимости предполагать в составе оксицеллюлоз, полученных при окислении NO_2, присутствие диальдегидных групп. Образование этих групп также трудно совместимо с предполагаемым механизмом окисления через промежуточную стадию нитроэфиров и с быстрой окисляемостью альдегидных групп двуокисью азота.

С другой стороны, вполне вероятно, что при высоком содержании как карбоксильных, так и кетонных групп в препаратах целлюлоз, окисленных NO_2, в них имеются глюкозные остатки, содержащие одновременно и ту и другую группировку. Такое накопление функциональных групп в одном звене должно способствовать дальнейшему ослаблению устойчивости этих звеньев и вести к легкому распаду макромолекулы. Вероятность присутствия таких высокоокисленных звеньев была недавно подтверждена путем выделения после гидролиза оксицеллюлозы 3,5-диокси-γ-пирона [23].

ВЫВОДЫ

1. Окисление целлюлозы двуокисью азота не является специфической реакцией окисления первичных ОН-групп, но всегда сопровождается окислением вторичных гидроксилов.

2. В целлюлозах, окисленных NO_2, большая часть образовавшихся карбоксильных групп находится у 6-го углеродного атома глюкозных остатков. Часть СООН-групп образуется за счет окислительного разрыва piранового кольца.

3. Целлюлозы, окисленные NO_2, содержат большое количество карбонильных групп (до 19 групп на 100 глюкозных остатков при 65 СООН-группах). В свежеокисленных препаратах основная масса карбонильных групп представлена кетонами, в то время как содержание альдегидных групп ничтожно мало (не более 0,3 группы на 100 глюкозных остатков).

4. В целлюлозах, окисленных NO_2, не содержится перекисных соединений и группировок углекислых эфиров. Весь азот в этих оксицеллюлозах содержится в виде нитроэфирных групп.

5. Полученный экспериментальный материал подтверждает высказанное предположение о механизме окисления с промежуточным образованием нитроэфиров. Необходимо допустить, что образование эфиров и окислительное их омыление может происходить не только по первичной ОН-группе, но и по вторичным гидроксилам глюкозных остатков макромолекулы целлюлозы.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
18.IV.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. П. П. Шорыгин и Э. В. Хайт, ЖОХ 188 (1937).
2. E. Jackel, W. Kenyon, J. Am. Chem. Soc. 64, 121 (1942).
3. P. Mcgee, W. Fowler, W. Kenyon, J. Am. Chem. Soc. 69, 347 (1947).
4. P. Mcgee, W. Fowler, C. Unruh, W. Kenyon, J. Am. Chem. Soc. 70, 2700 (1948).

5. P. Mcgee, W. Fowler, E. Taylor, C. Unruh, W. Kenyon, J. Am. Chem. Soc. 69, 355 (1947).
6. K. Maurer, G. Reiff, J. makrom. Chem. 1, 27 (1947).
7. O. Pfeiffer, J. ang. Chem. 59, 276 (1947).
8. В. И. Иванов и Е. Д. Каверзнева, Усп. хим. 13 (4), 81 (1944).
9. T. P. Nevell, J. Text. Inst. 42, T 91 (1951).
10. G. M. Nabar, C. V. Padmanabahn, Proc. Ind. Acad. Sci. 32, sect. A., 212 (1950).
11. B. Meesook, C. B. Purves, Paper Trade J. 129, 233 (1946).
12. А. С. Салова, Ж. анал. хим. 4, 354 (1949).
13. A. Martin, D. Smith, M. Harris, J. Res. Natl Bur. St. 27, 449 (1941).
14. E. K. Gladding, C. B. Purves, Paper Trade J. 116, 26 (1943).
15. Е. Д. Каверзнева, В. И. Иванов и А. С. Салова, Изв. АН СССР, ОХН, 1952, 751.
16. Е. Д. Каверзнева, В. И. Иванов и А. С. Салова, Изв. АН СССР, ОХН, 1952, 185.
17. Е. Д. Каверзнева, Изв. АН СССР, ОХН, 1951, 791.
18. Е. Д. Каверзнева и А. С. Салова, Изв. АН СССР, ОХН, 1951, 782.
19. Е. Д. Каверзнева и А. С. Салова, Ж. анал. хим. 8, 365 (1953).
20. Ч. Доре, Методы исследования в химии целлюлозы, 1935.
21. Е. Д. Каверзнева, В. И. Иванов и А. С. Салова, Изв. АН СССР, ОХН, 1955.
22. З. А. Роговин, А. И. Кондрашук и Р. А. Малахов, ЖПХ 23, 418 (1950).
23. E. Battenberg, E. Berg, Ber. 86, 640 (1953).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 3

М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ, Э. С. ШАПИРО и Ф. П. СИДЕЛЬКОВСКАЯ

О НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРОСТЫХ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ ПОД ВЛИЯНИЕМ ПЕРЕКИСИ БЕНЗОИЛА

Перекись бензоила, как известно, является весьма распространенным инициатором процесса полимеризации ненасыщенных соединений. Вопросу о ее распаде в различных средах посвящено большое число работ. Одним из нас с сотрудниками [1] изучалась реакция взаимодействия винилбутилового и винилфенилового эфиров со значительными количествами перекиси бензоила (10—50 вес. %). Установлено, что в указанных условиях перекись бензоила играет в основном роль присоединяющегося агента по двойной связи простого винилового эфира. Получающиеся в результате этой реакции прозрачные вязкие продукты обладают структурой ацилаля $C_6H_5COOCH_2CH\langle^{OR}_{OCOC_6H_5}$. Было также замечено, что с уменьшением количества взятой для реакции перекиси бензоила получаются продукты с более высоким молекулярным весом, чем это соответствует продуктам присоединения.

Представлялось интересным изучить реакцию взаимодействия простых виниловых эфиров с каталитическими количествами перекиси бензоила. Важно было установить, происходит ли при этом реакция полимеризации, так как сравнительно недавно была показана принципиальная возможность осуществления полимеризации простых виниловых эфиров под влиянием других свободно радикальных инициаторов [2—4].

Настоящее исследование проводилось на примере винилизопропилового и винилбутилового эфиров при двух температурах. Опыты ставились в запаянных ампулах на разное время с концентрациями перекиси бензоила: 10; 5; 2,5; 1 вес. % —для первого эфира и 1; 0,5; 0,2; 0,1 вес. % —для второго. Установлено, что после 5-часового нагревания винилбутилового эфира в присутствии 1% перекиси бензоила при 60° оставалась некоторая доля неразложившейся перекиси бензоила. После 10-часового нагревания вся перекись распадалась, причем заметно возрастал выход вязкого продукта реакции. Ставились опыты, в которых ампулы запаивались двояким способом: на воздухе и в условиях эвакуирования при остаточном давлении в 1—2 мм. Однако ни в выходе продукта, ни в скорости распада перекиси разницы не было обнаружено и в дальнейшем ампулы запаивались только на воздухе. Время нагревания 120—140 час. оказалось достаточным для получения воспроизводимых результатов из разных параллельных опытов как в смысле общего выхода, так и констант полимерного продукта. Контрольными опытами показано, что термополимеризации исходного эфира в условиях столь длительного нагревания не наблюдается.

В результате взаимодействия винилбутилового эфира с перекисью бензоила в описанных выше условиях получались бесцветные полимерные продукты, выход которых на взятый в реакцию эфир оказался крайне незначительным (порядка 1—5%). Эти продукты вполне устойчивы при длительном хранении; они не выделяют бензойной кислоты, как это происходит с продуктом присоединения — ацилалем. В этом отношении они

резко отличаются и от продуктов, полученных нагреванием винилизопропилового эфира с 5—10% перекиси бензоила — последние при хранении также выделяют бензойную кислоту. Полимерные продукты растворимы во всех органических растворителях, но легче всего в серном эфире.

Таблица 1

Взаимодействие винилбутилового эфира с перекисью бензоила при 60°

№ опыта	Взято		Время нагревания в час.	Выход продуктов реакции в % к ПБ	Константы		
	винилбутилового эфира в г	перекиси бензоила в вес. %			n_D^{20}	d_4^{20}	M
3	315,5	1	120	327	1,4852	1,0062	473,9; 476
10	260	1	120	328,8	1,4858	1,0036	561,6; 550,5
7	160	0,5	120	425	1,4790	0,9866	649,6; 694
25	160	0,5	140	436	1,4740	—	654,1; 683,7
26	300	0,2	140	671,6	1,4714	0,9717	961,4; 876,2
24	200	0,2	140	635	1,4720	—	—

Таблица 2

Взаимодействие винилбутилового эфира с перекисью бензоила при 80°

№ опыта	Взято		Время нагревания в час.	Выход продуктов реакции в % к ПБ	Константы		
	винилбутилового эфира в г	перекиси бензоила в вес. %			n_D^{20}	d_4^{20}	M
15	208	1	120	482,3	1,4732	—	—
20	150	1	141	546,6	1,4720	0,9681	631,1; 684,4
8	350	0,5	120	787,4	1,4680	0,9611	902,7; 950,3
18	250	0,5	144	727,5	1,4665	0,9611	978,5; 947,3
22	130	0,5	140	721,5	1,4670	—	—
9	600	0,2	120	1180	1,4635	0,9490	1215; 1185
14	302	0,2	120	1406	1,4640	—	—
12	452	0,1	120	2062	1,4619	—	—
21	200	0,1	140	2175	1,4590	—	1100; 1036

Таблица 3

Нагревание винилизопропилового эфира с перекисью бензоила при 60° в течение 130 час.

№ опыта	Взято		Выход продуктов реакции в % к ПБ	Константы		
	винилизопропилового эфира в г	перекиси бензоила в вес. %		n_D^{20}	d_4^{20}	M
1	5	10	194	1,5002	1,070	331,5; 331,3
2	10	5	228	1,4915	1,053	400
12	20	2,5	244	1,4892	1,044	—
3	50	1	340	1,4790	1,021	561,6; 516,2

Результаты опытов, проводившихся при 60 и 80°, помещены в табл. 1—3. Из табл. 1—3 видно, что в указанных условиях наблюдается постоянная закономерность: с понижением концентрации перекиси бензоила растет выход (на взятую перекись) полимерного продукта, его молекулярный вес и, наоборот, уменьшаются значения показателя преломления и удельного веса. Следует подчеркнуть зависимость реакции от темпера-

туры. При равных концентрациях (0,5; 0,2; 0,1%) перекиси бензоила выход и молекулярный вес полимерного продукта значительно выше при 80°. Соответственно отчетливее изменяются и константы полимерных продуктов, приближаясь по данным элементарного анализа к таковым для поливинилбутилового эфира (табл. 4). Напротив, константы и данные

Таблица 4

Данные элементарного анализа полимерных продуктов из опытов с винилбутиловым эфиром

№ опыта	Концентрация перекиси бензоила в вес. %	Температура опыта в °С (продолжит. в час.)	Анализ		№ опыта	Концентрация перекиси бензоила в вес. %	Температура опыта в °С (продолжит. в час.)	Анализ	
			C в %	H в %				C в %	H в %
5	1	60 (10)	70,34 70,14	8,79 8,81	20	1	80 (140)	71,41 71,26	10,39 10,43
3	1	60 (120)	70,78 70,68	9,68 9,80	8	0,5	80 (120)	71,25 71,04	11,04 10,97
7	0,5	60 (120)	70,93 71,16	10,13 10,20	9	0,2	80 (120)	70,86 70,84	11,26 11,36
26	0,2	60 (140)	70,70 70,85	10,68 10,73	12	0,1	80 (120)	71,28 71,47	11,60 11,66

Примечание. Элементарный состав для $CH_2{=}CHOC_4H_9$; теор. %: C 71,92; H 12,08; элементарный состав для $C_6H_5COOCH_2CH\langle^{OC_4H_9}_{OCOC_6H_5}$; теор. %: C 70,15; H 6,48.

элементарного анализа для продуктов реакции, полученных из опытов с концентрациями 10 и 5% перекиси бензоила, далеко отстоят от таковых для поливинилизопропилового эфира (табл. 3 и 5). Это вполне согласуется с тем фактом, что указанные продукты и по своим свойствам примыкают ближе к ацилалям.

Таблица 5

Данные элементарного анализа продуктов реакции из опытов с винилизопропиловым эфиром

№ опыта	Концентрация ПБ в вес. %	Температура опыта в °С (продолжит. в час.)	Анализ		№ опыта	Концентрация ПБ в вес %	Температура опыта в °С (продолжит. в час.)	Анализ	
			C в %	H в %				C в %	H в %
1	10	60 (130)	69,05 68,87	7,81 7,82	12	2,5	60 (130)	69,36 69,36	8,40 8,47
2	5	60 (130)	68,61 68,76	8,27 8,14	3	1	60 (130)	69,78 69,44	9,27 9,39

Примечание. Элементарный состав для $CH_2{=}CHOC_3H_7\text{-}i$; теор. %: C 69,79; H 11,69; элементарный состав для $C_6H_5COOCH_2CH(OC_3H_7\text{-}i)(OCOC_6H_5)$; теор. %: C 69,52; H 6,14.

Таким образом, взаимодействие винилалкилового эфира с перекисью бензоила, взятой в концентрации ниже 1%, сводится к низкомолекулярной полимеризации исходного эфира. Процесс, повидимому, можно представить таким образом, что бензоатные радикалы, на которые распадает-

ся перекись бензоила, взаимодействуют с двойной связью винилалкилового эфира, давая начало полимеризации. Цепная реакция здесь протекает с малой скоростью и приводит к образованию коротких цепей: $C_6H_5COO-(CH_2-\underset{\displaystyle OR}{\underset{|}{C}H})_n\ldots$ В этой связи интересно сопоставить данные полимеризации некоторых простых виниловых эфиров в присутствии другого радикального инициатора, например 2,2-азобиснитрила изомасляной кислоты.

Для винилбутилового эфира в присутствии азонитрила выход полимерного продукта находится в пределах 9—25% (на исходной эфир) в зависимости от количества примененного инициатора. Аналогичные выходы полимерных продуктов в присутствии азонитрила получаются при полимеризации винилизопропилового и винилциклогексилового эфиров [4]. Менее энергично в присутствии этого же инициатора полимеризуется винилфениловый эфир [3]. Выход полимерных продуктов с молекулярным весом 700—800 составляет 7—14% на взятый эфир.

Из приведенного сопоставления следует, что простые виниловые эфиры, полимеризуясь под влиянием свободно радикальных инициаторов, образуют полимеры сравнительно низкого молекулярного веса при значительно более низком общем выходе.

В нашем случае роль перекиси бензоила в процессе полимеризации простых виниловых эфиров еще более ограничена. И это прежде всего связано с тем фактом, что при концентрации перекиси выше 2% начинает сказываться ее действие как присоединяющегося агента по двойной связи простого винилового эфира. Последнее и обуславливает ингибирование реакции полимеризации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика работы. В стеклянную ампулу вносились навески винилалкилового эфира и перекиси бензоила. В тех случаях, когда применялись низкие концентрации (порядка 0,2, 0,1%), соответствующие растворы готовились отдельно и затем разливались в ампулы. Последние запаивались либо на воздухе, либо в вакууме при остаточном давлении 1—2 мм Ампулы помещались в термостат на 60 или 80°, где нагревание проводили непрерывно в течение необходимого отрезка времени. Затем ампулы охлаждались, содержимое переносилось в перегонный прибор; винилалкиловый эфир отгонялся в токе азота при комнатной температуре в вакууме 5 мм и улавливался змеевиковыми ловушками, охлажденными до —70—75°.

Таблица 6

Нагревание винилбутилового эфира и перекиси бензоила при 60°

№ опыта	Взято		Способ запайки ампул	Время нагревания в час.	Осталось неразложенной перекиси в %	Выход продукта реакции в г	Константы		
	винилбутилового эфира в г	перекиси бензоила в г					n_D^{20}	d_4^{20}	M
1	49,4	0,5	На воздухе . .	5	8,4	1	1,5049	—	—
2	49,8	0,5	В вакууме . .	5	9,7	1	1,5040	—	—
5	75	0,75	На воздухе . .	10	Нет	1,93	1,4946	1,0312	399,4; 409,1
6	90	0,5	На воздухе . .	10	Нет	1,22	1,4880	Не опред.	537,7; 523

Полимерный остаток доводился до постоянного веса путем нагревания его при 60° в вакууме 2—3 мм (обычно в течение 15—18 час.). Результаты всех опытов сведены в табл. 1—3. Данные некоторых опытов, проводившихся не в стандартных условиях, приводим в табл. 6.

Контрольные опыты. а) при 60°. 90,1 г винилбутилового эфира запаяны на воздухе в ампуле. После 120 час. нагревания в описанных выше условиях отогнано 89 г винилбутилового эфира. Вес остатка равен 0,08 г, или 0,09% от веса взятого в реакцию эфира.

б) при 80°. В запаянной ампуле в течение 140 час. нагревалось 90 г винилбутилового эфира. После обычной обработки содержимого ампулы вес остатка составил 0,1 г, или 0,11% к весу взятого в реакцию эфира. Таким образом, в указанных условиях термополимеризация практически не имеет места.

ВЫВОДЫ

1. Изучалась реакция взаимодействия винилбутилового и винилизопропилового эфиров с перекисью бензоила при концентрациях перекиси от 10 до 0,1%.

2. Показано, что при концентрации перекиси бензоила от 2% и ниже идет процесс низкомолекулярной полимеризации простого винилового эфира. При концентрации перекиси в 5 и 10% одновременно протекают реакции присоединения и полимеризации.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
4.V.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Шостаковский, Н. А. Герштейн и В. А. Нетерман, ДАН, 103, № 2, 265 (1954).
2. М. Ф. Шостаковский, Проблемы механизма реакций, Академиздат УССР, Киев, 1954, стр. 160.
3. М. Ф. Шостаковский и А. В. Богданова, Изв. АН СССР, ОХН, 1954, 919.
4. М. Ф. Шостаковский, Ф. П. Сидельковская и Э. С. Шапиро, Изв. АН СССР, ОХН, 1955, 1085.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 3

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

А. Н. НЕСМЕЯНОВ, О. В. НОГИНА и Р. Х. ФРЕЙДЛИНА

ПОЛУЧЕНИЕ ГЕКСААЛКОКСИДИТИТАНОКСАНОВ $(RO)_3Ti—O—Ti(OR)_3$

В предыдущем сообщении [1] мы описали получение триалкоксититанов, а также кратко описали реакцию окисления воздухом три-н.пропокси- и три-н.бутоксититанов. При окислении из реакционной смеси были выделены соединения состава $(C_3H_7O)_2TiO$ и $(C_4H_9O)_2TiO$. Полученные окиси диалкоксититанов представляют собой твердые очень легко растворимые во всех инертных органических растворителях вещества, которые не удается перекристаллизовать. Более подробное изучение реакции окисления триалкоксититанов показало, что в зависимости от условий реакции, наряду с окисями диалкоксититанов, образуются также и гексаалкоксидититаноксаны.

В случае, когда окислению подвергается триэтоксититан, главным продуктом реакции является гексаэтоксидититаноксан. Многократной перекристаллизацией смеси твердых продуктов реакции удалось выделить гексаэтоксидититаноксан в индивидуальном виде. Это соединение в литературе не описано.

Как показали два автора этой статьи и Брайнина [2], гексаэтоксидититаноксан не удается получить при гидролизе этилортотитаната, так как при взаимодействии этилортотитаната и воды, взятых в молярном отношении 2 : 1, образуется не гексаэтоксидититаноксан в соответствии с уравнением

$$2(C_2H_5O)_4Ti + H_2O \rightarrow (C_2H_5O)_6Ti_2O + 2C_2H_5OH,$$

а октаэтокситрититаноксан $(C_2H_5O)_8Ti_3O_2$.

Недавно Брэдли, Гейз и Уордло [3] также сообщили, что при проведении реакции между этилортотитанатом и водой, взятых в отношении 2 : 1, ими был получен не гексаэтоксидититаноксан, а вещество, содержащее 66,3—67,8% этоксильных групп и 25,7—26,1% титана. Строение этого вещества авторам не удалось установить. Очевидно, в этом случае был получен описанный уже [2] октаэтокситрититаноксан (вычислено этоксильных групп 67,1% и титана 26,81%).

До настоящего времени не существовало метода синтеза гексаалкоксидититаноксанов. Имеются лишь сведения об образовании гекса-н. бутокси-[4] и гексааллилоксидититаноксанов [5] при термическом разложении соответствующих алкилортотитанатов. Однако в этих исследованиях продукты реакции подвергались анализу без всякой предварительной очистки и только на содержание титана; найденные при этом значения весьма отличались от вычисленных. Имеется также указание [6], что гекса-н.бутоксидититаноксан был получен гидролизом н.бутилортотитаната, но и в этом исследовании анализу (только на содержание титана) подвергался неочищенный продукт. Следует отметить, что во всех упомянутых случаях гексаалкоксидититаноксаны были описаны как вязкие жидкости или полутвердые массы. Полученный нами окислением триэтоксититана гексаэтоксидититаноксан после перекристаллизации из смеси спирта и петролейного эфира представляет собой белое кристаллическое соединение, легко растворимое в спирте, бензоле, труднее — в петролейном эфире.

Переэтерификацией гексаэтоксидититаноксана н.пропиловым и н.бутиловым спиртами получены гекса-н.пропокси- и гекса-н.-бутоксидититаноксаны. Вещества эти удалось очистить перекристаллизацией из смеси соответствующего спирта с петролейным эфиром. Полученные гексаалкоксидититаноксаны исключительно гигроскопичны и легко гидролизуются. Определение молекулярного веса гексаэтоксидититаноксана криоскопическим путем в бензоле показало наличие ассоциации этого вещества в растворах, и только при достаточном разбавлении найденный молекулярный вес приближается к вычисленному для неассоциированного соединения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение гексаэтоксидититаноксана $(C_2H_5O)_6Ti_2O$

а) **Получение триэтоксититана** $(C_2H_5O_3)Ti$. В трехгорлую колбу, наполненную сухим азотом и снабженную обратным холодильником и мешалкой со ртутным затвором, помещали 8 г металлического калия. Затем в колбу вливали раствор 24 г этилорто-

титаната в 200 мл абсолютного этилового спирта; при этом моментально появлялось интенсивное темнокоричневое окрашивание. Когда весь калий вступил в реакцию, реакционную смесь давлением сухого азота переводили в воронку со стеклянным фильтром № 3. Воздух, содержавшийся в цилиндрической воронке, предварительно тщательно вытесняли сухим азотом. Осадок отсасывали, три-четыре раза промывали абсолютным этиловым спиртом для освобождения от этилата калия и затем дважды — петролейным эфиром при 30—50°. Затем продукт реакции сушили в вакууме (2—3 мм) в токе сухого азота при комнатной температуре в течение 10—15 мин. Полученный таким образом продукт может быть использован для окисления. Тщательно высушенное вещество (на что в указанных условиях требуется около часа) окрашено в розовато-сиреневый цвет, трудно растворимо в обычных органических растворителях, крайне чувствительно к кислороду и влаге воздуха. По своим свойствам оно весьма близко к описанным нами ранее [1] три-н.пропокси- и три-н.бутокситититанам.

б) **Получение гексаэтоксидититаноксана.** Триэтоксититан, полученный указанным выше путем после сушки, непосредственно на воронке окисляли током сухого кислорода. При этом продукты окисления в виде вязкой жидкости постепенно стекали в приемник. Окисление триэтоксититана, полученного восстановлением 24 г этилортотитаната, заканчивалось за 2,5—3 часа. Затем жидкие продукты реакции упаривали в вакууме (25—40 мм), нагревая при этом реакционную смесь до 30—40°. Остаток трижды перекристаллизовывали из смеси этилового спирта и петролейного эфира (50—70°), взятых в равных объемах. Выход 2 г; т.пл. 132—134°.

Найдено %: C 37,81; 37,70; H 7,68; 7,87; Ti 25,02; 25,11
$C_{12}H_{30}O_7Ti_2$. Вычислено %: C 37,71; H 7,91; Ti 25,07

Найдено: *M** 397,7
Вычислено: *M* 381,8

Получение гекса-н.пропоксидититаноксана $(C_3H_7O)_6Ti_2O$

0,9 г гексаэтоксидититаноксана растворяли при нагревании в 2 мл н.пропилового спирта; затем реакционную смесь нагревали в условиях отгона спиртов, причем температуру бани медленно повышали. При температуре паров 77—80° отогналось 0,67 г жидкости — в основном этиловый спирт (вычислено 0,65 г). После этого к реакционной смеси было прибавлено еще 2 мл н.пропилового спирта и операция отгонки повторена. Остаток после отгонки избытка н.пропилового спирта перекристаллизовывали из смеси н.пропилового спирта и петролейного эфира, взятых в равных объемах.

Найдено %: C 46,52; 46,61; H 9,08; 9,24; Ti 20,16; 20,41
$C_{18}H_{42}O_7Ti_2$. Вычислено %: C 46,36; H 9,08; Ti 20,54

Получение гекса-н.бутоксидититаноксана $(C_4H_9O)_6Ti_2O$

1,4 г гексаэтоксидититаноксана растворяли при нагревании в 5 мл н.бутилового спирта. Отгонку смеси спиртов проводили в вакууме при 35 мм на бане при 50—55°. Затем реакционную смесь охлаждали и в колбу добавляли еще 5 мл н.бутилового спирта. Смесь спиртов была отогнана при 35 мм на бане, нагретой до 65—70°. Последнюю операцию повторили еще раз. Остаток в колбе после отгонки избытка н.бутилового спирта и удаления его следов в вакууме (2 мм) при нагревании до 50—60° был анализирован.

Найдено %: C 52,67; 52,43; H 9,83; 9,80; Ti 16,89; 16,88
$C_{24}H_{54}O_7Ti_2$. Вычислено %: C 52,36; H 9,88; Ti 17,40

В другом опыте переэтерификации подвергался гексаэтоксидититаноксан, который, как показал анализ, был недостаточно чист; полученный из него гекса-н.бутоксидититаноксан был очищен двукратной перекристаллизацией из смеси петролейного эфира (3 объема) и н.бутилового спирта (1 объем).

Найдено %: C 52,32; 52,36; H 9,74; 9,73; Ti 17,22; 17,27
$C_{24}H_{54}O_7Ti_2$. Вычислено %: C 52,36; H 9,89; Ti 17,40

Гекса-н.бутоксидититаноксан хорошо растворим в спиртах и бензоле, труднее — в петролейном эфире.

---

* Молекулярный вес этих веществ колеблется от определения к определению, повидимому, вследствие ассоциации. Так, например, в другом образце молекулярный вес оказался равным 500 при той же, примерно, навеске.

ВЫВОДЫ

1. Окислением триэтоксититана получен гексаэтоксидититаноксан.
2. Переэтерификацией гексаэтоксидититаноксана получены гекса-н.пропокси- и гекса-н.бутоксидититаноксаны.

Институт элементоорганических соединений Академии наук СССР

Поступило 3.XII.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Несмеянов, О. В. Ногина и Р. Х. Фрейдлина, ДАН 95, № 4, 813 (1954).
2. А. Н. Несмеянов, Э. М. Брайнина и Р. Х. Фрейдлина, ДАН 85, № 3, 571 (1952).
3. D. C. Bradley, R. Gaze, W. Wardlaw, J. Chem. Soc. 1955, 721.
4. G. Winter, Paint Notes 5, 285 (1950).
5. N. M. Cullinane, S. I. Chard, J. Appl. Chem. 1, 400 (1951).
6. T. Boyd, J. Polymer Sci. 7, № 6, 591 (1951).

Б. М. МИХАЙЛОВ и Н. С. ФЕДОТОВ

БОРОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

СООБЩЕНИЕ 6. О ДЕЙСТВИИ ПЯТИХЛОРИСТОГО ФОСФОРА НА ЭФИРЫ ДИАРИЛБОРНЫХ КИСЛОТ. СИНТЕЗ ДИАРИЛБОРХЛОРИДОВ

Нами найдено, что пятихлористый фосфор реагирует с н.пропиловым эфиром дифенилборной кислоты. В результате реакции образуется с хорошим выходом дифенилборхлорид, хлористый н.пропил и хлорокись фосфора согласно следующему уравнению:

$$(C_6H_5)_2\,BOC_3H_7 + PCl_5 = (C_6H_5)_2\,BCl + POCl_3 + C_3H_7Cl.$$

Аналогично реагирует с пятихлористым фосфором изобутиловый эфир ди-α-нафтилборной кислоты, превращаясь в ди-α-нафтилборхлорид с выходом 70% от теорет.

До сих пор хлорангидриды диарилборных кислот являлись мало доступными веществами, так как не существовало удобного способа их получения. Единственный представитель этого типа борорганических соединений — дифенилборхлорид — был получен с плохим выходом нагреванием дифенилртути с фенилбордихлоридом в течение суток при 320° [1].

Найденный метод делает доступными хлорангидриды диарилборных кислот и открывает широкие возможности их использования для синтеза.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Дифенилборхлорид. К 20 г н.пропилового эфира дифенилборной кислоты [2] [т. кип. 142—143° (5 мм)], помещенным в колбочку с елочным дефлегматором, прибавляли при встряхивании 18,6 г пятихлористого фосфора. Реакция протекала с разогреванием; по ее окончании отгоняли в вакууме хлористый пропил и хлорокись фосфора (охлаждая змеевиковый приемник твердой углекислотой) и затем перегоняли дифенилборхлорид. Получено 12,4 г хлорангидрида с т. кип. 119—120° (3 мм); d_4^{20} 1,1037; выход 70% от теорет.

Найдено %: B 5,50; C 72,15; H 5,01
$C_{12}H_{10}BCl$. Вычислено %: B 5,40; C 71,89; H 4,99

Фракционированной перегонкой выделено 5 г хлористого н.пропила и 12,9 г хлорокиси фосфора.

Ди-α-нафтилборхлорид. 20 г изобутилового эфира ди-α-нафтилборной кислоты (т. пл. 102—104°), полученного действием α-нафтилмагнийбромида на изобутилборат, растворялись при нагревании в 20 мл бензола, и к раствору порциями прибавляли 12,3 г пятихлористого фосфора. По окончании реакции бензол, хлористый изобутил и хлорокись фосфора отгоняли в вакууме водоструйного насоса, а остаток фракциони-

рованно перегоняли из саблевидной колбы. Получено 12,6 г ди-α-нафтилборхлорида с т. кип. 213—215° (1,5 мм) в виде густого масла. Выход составляет 70% от теорет.

Найдено %: B 3,50; Cl 11,45
$C_{20}H_{14}BCl$. Вычислено %: B 3,60; Cl 11,82

ВЫВОДЫ

При действии пятихлористого фосфора на эфиры диарилборных кислот образуются диарилборхлориды.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
23.XI.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Michaelis, Ber. 27, 244 (1894).
2. Б. М. Михайлов и В. А. Вавер, ДАН 102, 531 (1955).

Б. М. МИХАЙЛОВ и Т. В. КОСТРОМА

БОРОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

СООБЩЕНИЕ 7. О ДЕЙСТВИИ ПЯТИХЛОРИСТОГО ФОСФОРА НА ЭФИРЫ АРИЛБОРНЫХ КИСЛОТ. СИНТЕЗ ЭФИРОВ АРИЛХЛОРБОРНЫХ КИСЛОТ

При смешении эфира арилборной кислоты с одним эквивалентом пятихлористого фосфора гладко протекает реакция, в результате которой образуются эфир арилхлорборной кислоты, галоидный алкил и хлорокись фосфора, согласно уравнению:

$$ArB(OR)_2 + PCl_5 = ArB\begin{matrix}\diagup Cl\\ \diagdown OR\end{matrix} + RCl + POCl_3$$

$$Ar = C_6H_5,\ o\text{-}CH_3C_6H_4.$$

Таким путем из бутиловых эфиров фенилборной и *o*-толилборной кислот получены соответственно бутиловые эфиры фенилхлорборной и *o*-толилхлорборной кислот, являющиеся первыми представителями нового типа соединений бора, в которых бор связан с органическим радикалом, галоидом и алкоксильной группой.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

н. Бутиловый эфир фенилхлорборной кислоты

К 44,8 г (0,2 моля) н.бутилового эфира фенилборной кислоты, помещенного в колбу Клайзена, прибавляют порциями, при постоянном энергичном встряхивании, 41,7 г пятихлористого фосфора. По окончании реакции, протекающей при нагревании, отгоняют в вакууме хлористый н.бутил и хлорокись фосфора (улавливая их в змеевиковом приемнике, охлаждаемом твердой углекислотой), и затем фракционированно перегоняют основной продукт. Получено 29,5 г н. бутилового эфира фенилхлорборной кислоты в виде бесцветной жидкости с т. кип. 104—105° (9 мм); d_4^{20} 0,9962
Выход составляет 75% от теоретического.

Найдено %: B 5,61; Cl 18,3
$C_{10}H_{14}BOCl$. Вычислено %: B 5,59; Cl 18,07

В опыте получено 17,4 г хлористого бутила и 27,4 г хлорокиси фосфора.

Изобутиловый эфир *o*-толилхлорборной кислоты

Для опыта взято 24,8 г (0,1 мол.) изобутилового эфира *o*-толилборной кислоты и 20,8 г пятихлористого фосфора. Опыт проведен аналогично.

При перегонке получено 18,1 г бутилового эфира *о*-толилборной кислоты с т. кип. 114—115° (10 мм), 110—111° (8 мм) в виде бесцветной дымящей на воздухе жидкости. d_4^{21} 0,9918. Выход равен 86% от теоретического.

Найдено %: B 5,40; Cl 16,3
$C_{11}H_{16}BOCl$. Вычислено %: B 5,22; Cl 16,8

Получено 8 г хлористого изобутила и 11,7 г хлорокиси фосфора.

ВЫВОДЫ

При действии пятихлористого фосфора на эфиры фенилборной и *о*-толилборной кислот образуются эфиры фенилхлорборной и *о*-толилхлорборной кислот, являющиеся первыми представителями нового типа соединений бора.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
23.XI.1955

И. Л. КНУНЯНЦ, Я. М. КИСЕЛЬ и Э. Г. БЫХОВСКАЯ

РЕАКЦИЯ ФТОРИСТОГО ВОДОРОДА С ДИАЗОКЕТОНАМИ

В 1915 г. Ниренштейн с сотрудниками подробно исследовали взаимодействие диазометана с галоидангидридами карбоновых кислот [1] и нашли, что основным продуктом реакции является соответствующий галоидкетон.

Позже, изучая эту же реакцию, Арндт с сотрудниками [2], а вскоре Робинсон и Бредли [3] показали, что при медленном прибавлении хлорангидрида кислоты к избытку диазометана образуется с хорошим выходом соответствующий диазокетон

$$RCOCl + CH_2N_2 \rightarrow RCOCHN_2 + HCl.$$

Им удалось выделить диазокетоны в чистом виде и показать, что при действии на их эфирные растворы хлористого или бромистого водорода образуются соответствующие хлор- или бромкетоны [3].

В настоящей работе исследовалась возможность образования фторкетонов разложением диазокетонов фтористым водородом на примерах разложения фтористым водородом ω-диазоацетофенона и *p*-нитродиазоацетофенона.

ω-Диазоацетофенон, несмотря на медленное прибавление бензоилхлорида к очень большому избытку раствора диазометана (в некоторых опытах 10-кратный), получить в чистом виде не удалось; во всех случаях диазокетон содержал ~ 19% хлоркетона. В случае *p*-нитробензоилхлорида соответствующий диазокетон был получен в совершенно чистом виде.

Изучение взаимодействия этих диазокетонов с фтористым водородом показало, что при действии на их растворы в абсолютном эфире безводного фтористого водорода почти с количественным выходом образуются соответствующие ω-фторкетоны

$$ArCOCHN_2 + HF \rightarrow ArCOCH_2F + N_2.$$

Реакцию следует вести в достаточно разбавленных растворах, в противном случае наблюдается значительное осмоление; фтористый водород следует брать в стехиометрических соотношениях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

I. Получение ω-фторацетофенона

1. В трехгорлую круглодонную колбу, снабженную мешалкой, термометром и капельной воронкой, помещался эфирный раствор диазометана (2 мол.). При температуре ниже 0° и энергичном перемешивании в колбу медленно, по каплям, прибавлялся раствор 40 г хлористого бензоила в 40 мл эфира. Реакция сопровождалась бурным выделением азота. По окончании приливания смесь оставлялась на ночь при комнатной температуре, после чего эфир отгонялся при пониженном давлении. Полученный диазокетон содержал ~ 19% хлорацетофенона и был использован для дальнейших превращений без очистки.

2. 16 г технического диазоацетофенона (содержащего ~ 3,0 г хлорацетофенона) растворялось в 150 мл эфира. К полученному раствору при охлаждении прибавлялось 7,8 г безводного фтористого водорода, при этом наблюдалось бурное выделение азота.

Эфир отгонялся в вакууме, а остаток тщательно фракционировался. После третьей перегонки получена фракция с т. кип. 90—91° (12 мм). Полученный ω-фторацетофенон представляет собой бесцветную жидкость с приятным цветочным запахом, не обладающую лакримогенным действием. Выход почти количественный; d_{20}^{20} 1,154, n_D^{20} 1,5200; найдено *MR* 36,03; вычислено *MR* 36,45. Свойства полученного вещества полностью совпадают со свойствами препарата, полученного взаимодействием фторацетилхлорида с бензолом [4].

Найдено %: C 69,6; H 5,2; F 12,78
C_8H_7OF. Вычислено %: C 69,5; H 5,1; F 13,75

II. Получение *p*-нитро-ω-фторацетофенона

1. *p*-Нитродиазоацетофенон получали по вышеописанной методике. На 2 мол. диазометана было взято 20 г *p*-нитробензоилхлорида. Получающийся, тут же кристаллизующийся, *p*-нитродиазоацетофенон отфильтровывался и промывался 50 мл холодного эфира. Препарат совершенно не содержал хлора, что указывает на полное отсутствие в нем *p*-нитрохлорацетофенона. Выход почти количественный.

2. В колбу, снабженную обратным холодильником, помещалось 400 мл эфирной суспензии, содержащей 10 г *p*-нитродиазоацетофенона, и затем вводилось 1,2 г безводного фтористого водорода. Реакция велась при слабом нагревании (не выше 25—30°). Растворение *p*-нитродиазоацетофенона и выделение азота продолжалось в течение 2 час. Оставшийся нерастворимый очень незначительный осадок был отфильтрован. Из эфирного раствора, после отгонки эфира в вакууме, выделялось белое кристаллическое вещество, которое после вторичной перекристаллизации из воды имело т. пл. 133°. Выход количественный.

Найдено %: C 52,8; H 3,22; N 7,70; F 10,54
$C_8H_6O_3FN$. Вычислено %: C 53,0; H 3,21; N 7,73; F 10,5

ВЫВОДЫ

Изучено взаимодействие безводного фтористого водорода с диазокетонами. Доказано, что при действии фтористого водорода на ω-диазоацетофенон и *p*-нитро-ω-диазоацетофенон с хорошими выходами соответственно образуются ω-фторацетофенон и ранее неизвестный *p*-нитро-ω-фторацетофенон.

Поступило
19.VIII.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. D. A. Clibbens, M. Nierenstein, J. Am. Chem. Soc. 1915, 107, 1491; H. H. Lewis, M. Nierenstein, Enid M. Rich, J. Am. Chem. Soc. 47, 1728 (1925); T. Malkin, M. Nierenstein, J. Am. Chem. Soc. 52, 1504 (1930).
2. F. Arndt, B. Eistert, W. Partale, Ber. 60, 1364 (1937); F. Arndt, J. Amende, Ber. 61, 1122 (1928); F. Arndt, B. Eistert, J. Amende, Ber. 61, 1949 (1928).
3. W. Bradley, R. Robinson, J. Chem. Soc. 1928, 1310.
4. E. Griszkiewicz-Trochimowski, A. Sporzyński, S. Wñuk, Rec. trav. chim. Pays-Bas 66, 419 (1947).

М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ, Н. А. ГЕРШТЕЙН и В. А. НЕТЕРМАН

ОБМЕННЫЕ РЕАКЦИИ АЦЕТАЛЬДЕГИДДИБУТИЛАЦЕТАЛЯ

Широко известно, что ацетали легко вступают в различные реакции, сопровождающиеся обменом алкоксигрупп на другие атомы и группы под влиянием кислых реагентов [1—10], но почти отсутствуют литературные данные по обмену альдегидов ацеталей. Имеется лишь сообщение Хольмберга [11] о замещении бензальдегида на формальдегид в ряду меркапталей:

$$CH_2O + C_6H_5CH(SCH_2COOH)_2 \rightarrow CH_2(SCH_2COOH)_2 + C_6H_5CHO.$$

Мы изучили взаимодействие дибутилацеталя ацетальдегида с рядом альдегидов и кетонов и нашли, что главное направление реакции — замещение ацетальдегида в ацетале на другие альдегиды и кетоны с образованием соответствующих дибутилацеталей и кеталей (переацетилирование):

$$RCHO + CH_3CH(OC_4H_9)_2 \overset{H^+}{\rightleftarrows} RCH(OC_4H_9)_2 + CH_3CHO;$$

$$\begin{matrix} R \\ \diagdown \\ \end{matrix} CO + CH_3CH(OC_4H_9)_2 \overset{H^+}{\rightleftarrows} \begin{matrix} R \\ \diagdown \\ \end{matrix} C(OC_4H_9)_2 + CH_3CHO.$$
$$\begin{matrix} \diagup \\ R \end{matrix} \qquad\qquad\qquad\qquad \begin{matrix} \diagup \\ R \end{matrix}$$

Данные этой реакции помещены в табл. 1.

Таблица 1

Синтстические данные реакции переацетилирования

Альдегид	Количество в г	Количество дибутилацеталя в г	Полученный ацеталь	Выход	
				в г	в %
C_3H_7CHO	43,26	50,0	$C_3H_7CH(OC_4H_9)_2$	47,15	80,31
C_3H_5CHO	63,66	52,49	$C_6H_5CH(OC_4H_9)_2$	31,36	44
$CH = CH$ O $CH = CH - CHO$	49,64	43,65	$CH = CH$ O $CH = C - CH(OC_4H_9)_2$	25,0	44
CH_2CH_2 CH_2 CO CH_2CH_2	71,65	60,9	CH_2CH_2 CH_2 $C(OC_4H_9)_2$ CH_2CH_2	14,85	18,6
CH_3 CO C_6H_5	44,85	29,68	CH_3 $C(OC_4H_9)_2$ C_3H_5	1,49	4,57

Примечание. Ацетальдегид частично превращался в кристаллический паральдегид.

Наряду с этим образуются также вышекипящие продукты, строение которых еще не установлено. Количества выделяющегося ацетальдегида соответствуют количествам вновь образованных соединений. Механизм изученных превращений, повидимому, катионноцепной, которому предшествует равновесное состояние ацеталей

$$CH_3CH\begin{matrix} OR \\ OR \end{matrix} \rightleftarrows CH_2 = \underset{OR}{CHOR}{}^{-},$$ отмеченное ранее [6].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ *

Синтез проводился в трехгорлой колбе, снабженной механической мешалкой и обратным холодильником. Альдегиды или кетоны и дибутилацеталь (константы которых соответствовали литературным данным для химически чистых реактивов) брались в молярном соотношении 2 : 1, катализатор — концентрированная HCl (0,5—1,0%) на всю массу веществ. Смесь нагревалась ~ 70—100° при постоянном перемешивании

* В эксперименте принимала участие лаборант Р. Я. Егорова.

Таблица 2

Физические константы и аналитические данные ацеталей и их производных

$R(OC_4H_9)_2$ R=	Т. кип. в °С (p в мм рт. ст.)	n_D^t	d_4^t	MR		Мол. вес		С в %		Н в %		Т. пл. 2,4-динитрофенилгидразонов в °С***
				найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	
$C_3H_7CH=$ *	82,5—83 (3)	1,4175 20°	0,8318 20°	61,20	60,902	189,5 190,3	202,3	70,81 70,80	71,13	12,94 12,99	12,95	122,5
$C_6H_5CH=$ **	117,1—118,1 (1,5)	1,4751 21°	0,9315 21°	71,31	71,155	228,4 220,9	236,4	76,19 76,01	76,26	10,14 10,16	10,24	234,5
CH_2-CH_2 / CH_2 \ $C=$ / CH_2-CH_2 (цикл)	124,8—125,6 (13)	1,4445 18,5°	0,8934 18,5°	68,04	67,938	212,5 211,4	228,3	73,40 73,58	73,60	12,19 12,27	12,35	204,0
$CH=CH$ / $>O$ / $CH=C-CH=$ (цикл)	95—95,2 (3)	1,4485 20°	0,94556 20°	64,133	64,029	—	—	69,08 68,90	68,98	9,68 9,70	9,80	157,2
CH_3, C_6H_5 $>C=$	113—115 (3)	1,4865 18,5°	0,9443 18,5°	76,12	75,773	231,1 229,7	250,4	76,83 76,90	76,76	9,78 9,80	10,17	241,7—241,8

* Лит. данные [12, 13]: т. кип. 97—98° (10 мм); n_D^{20} 1,4160; т. кип. 212—214° (760 мм); 84—86° (8 мм); n_D^{18} 1,4190.

** Лит. данные [14]: т. кип. 155—156° (20); n_D^{18} 1,4770; d_4^{20} 0,935.

*** При взаимодействии бензальдегида с дибутилацеталем выделен продукт с т. кип. 153—154° (мм); n_D^{20} 1,4905; d_4^{20} 0,9789; M 308,8 308,1; % С 75,72; 75,90; % Н 9,43; 9,39, строение которого нами еще не установлено.

в течение 3—4 час. и оставлялась на 12—24 часа. Выделяющийся ацетальдегид выдувался из системы током сухого азота и улавливался в охлаждаемые сухим льдом в ацетоне змеевиковые ловушки, соединенные с обратным холодильником. Продукты реакции подвергались вакуумной разгонке в токе сухого азота. Нижекипящие фракции представляли собой не вошедшие в реакцию альдегиды, кетоны и дибутилацеталь. Искомые ацетали и кетали после первой разгонки обрабатывались металлическим натрием и снова перегонялись. Строение вновь полученных ацеталей и кеталей доказывалось получением 2,4-динитрофенилгидразонов, температуры плавления которых согласуются с литературными данными, приведенными Хейльброном и Бэмбери [15], и смешанная проба не давала депрессии в температуре плавления. Константы и аналитические данные полученных соединений и их производных сведены в табл. 2.

Выражаем благодарность И. И. Зарецкой за любезное предоставление 2,4-динитрофенилгидразонов для смешанной пробы.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что при взаимодействии альдегидов и кетонов с дибутилацеталем протекает реакция переацетилирования.
2. Этим методом из дибутилацеталя ацетальдегида синтезированы следующие соединения: дибутилацетали масляного, бензойного и фурфурилового альдегидов, дибутилкетали циклогексанона и ацетофенона.
3. Показано, что эта реакция является равновесной и может быть распространена для переацетилирования различных ацеталей и кеталей разнообразными альдегидами и кетонами.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
22.XI.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Е Чичибабин, ЖРФХО 35, 1284 (1903), 36, 1350 (1904); 37, 180 (1905).
2. M. Cabanac, C. r. 188, 1257, (1929).
3. M. Marcel, Délépine, Bull. 25, 574 (1891).
4. В. Г. Мхитарян, ЖОХ, 9, 1923 (1939).
5. R. J. Hoaglin, D. Hirsh, J. Am. Chem. Soc. 71, 3468 (1949).
6. М. Ф. Шостаковский и В. А. Гладышевская, Изв. АН СССР, ОХН 1955, 140; 1955, 344.
7. Fugio Nagasawa, Eiji Kobajashi, Japan, 4321 (1952).
8. М. Ф. Шостаковский и А. В. Богданова, ДАН 100, № 1, 89 (1955).
9. F. Šorm, J. Smrt Chem. Listy 47, № 3, 413 (1953).
10. O. C. Dernier, A. Jr. Durr, J. Am. Chem. Soc. 76, 912 (1954).
11. B. Holmberg, J. prakt. Chem. 135, 57 (1932).
12. R. H. Hall, A. R. Philpotts, E. S. Stern u. W. Thain, J. Chem. Soc. 1951, 3841.
13. P. Mastagli, A. Floch, Bull. 1954, 51.
14. P. Mastagli, Z. Zaforaidis, C. r. 236, 616 (1953).
15. Словарь органических соединений, ИЛ, М., 1949.
16. Н. А. Герштейн и М. Ф. Шостаковский. ЖОХ 18, 451 (1948).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1956, № 3

ХРОНИКА

ХИМИЧЕСКИЕ КОНФЕРЕНЦИИ В ГЕРМАНСКОЙ ФЕДЕРАЛЬНОЙ РЕСПУБЛИКЕ

I. ГОДОВОЕ СОБРАНИЕ НЕМЕЦКОГО ОБЩЕСТВА * ПО ИССЛЕДОВАНИЮ ЖИРОВ

25—30 сентября 1955 г. в г. Мюнстере (Вестфалия) состоялось годовое собрание Немецкого общества по исследованию жиров. В программе собрания Общества главное внимание было уделено природным жирам и разнообразным продуктам, получаемым на их основе. Были заслушаны следующие основные доклады: «Окислительные изменения в жирах», «Пищевые жиры», «Новые методы анализа жиров и продуктов, получаемых на их основе», «Техника переработки жиров — машины и аппаратура» и т. д. На втором плане находились доклады, посвященные синтетическим материалам, методам их получения и анализа, на которых мы здесь остановимся. Доклады заслушивались в двух параллельно работавших секциях: 1) мыла и моющие средства и 2) лаков. Перечислю заслушанные доклады по синтетическим материалам как в первой, так и во второй секциях; тексты докладов напечатаны в последних номерах за 1955 г. журнала «Fette, Seifen, Anstrichmittel».

На первой секции были сделаны следующие доклады: 1) П. Оммерт (Хюльс-Марль) «Инфракрасная спектрография алкан- и алкинсульфонатов», 2) Ж. Пфефферкорн (Мюнстер) «Электронный микроскоп и возможности его применения», 3) В. Клинг (Дюссельдорф) «Электронный микроскоп в анализе моющих средств», 4) К. Ротт (Штуттгарт) «Опыт практического применения бумажной хроматографии в области мыл», 5) М. Лури (Париж) «Методы расчета диаграммы Мак-Бена», 6) А. Петров (Москва) «Каталитическая полимеризация пропилена», 7) Ф. Вольберт (Мюнстер) «Ультрафиолетовая спектрография алкиларилсульфонатов и сульфатов жирных спиртов», 8) Г. Томас (Хольцминден) «Новые синтезы азуленов и их применение в косметике».

На второй секции заслушаны следующие доклады: 1) А. Зегер (Мюнстер) «Ступенчатое гидрирование полиалкиновых кислот», 2) Р. Милевский (Бохум) «Эмульсии полимеров стирола-бутадиена как лаки», 3) Г. Кауфман и Е. Гулинский (Мюнстер) «Электронная микроскопия в области лаков», 4) Л. Корфаж (Гамбург) «Новое в области лаков из эпоксисмол», 5) Г. Кауфман и Е. Гулинский (Мюнстер) «Автоматическая регистрация изменения в весе высыхающих лаков. Порфин как сиккатив», 6) Г. Кауфман и Г. Киршнек (Мюнстер) «Хлориды полиеновых кислот и полиеновых альдегидов».

По окончании собрания с 30 сентября по 3 октября проходил практический семинар. В этом семинаре его участники знакомились с методами микроанализа в области жиров и моющих средств, с определением иодных и родановых чисел, с методами хроматографии и оценки эффективности моющих средств, с методами автоматического определения поглощения кислорода высыхающими маслами, с реологическими методами (вискозиметрия и консистометрия), с электрометрическими методами (полярографические определения антиоксидантов и потенциометрические определения кислотных чисел), с оптическими методами (методами спектрографии и электронной микроскопии). Из перечисленных докладов мы остановимся лишь на докладе Л. Корфажа, который сообщил о весьма перспективном новом виде лаков. За последнее время в промышленности в больших количествах начали производиться эпокси-смолы. В Европе они известны под торговым наименованием «эпикотов», в Америке под названием «эпонов»; их строение представляется формулой (I), показывающей, что они получаются конденсацией эпихлоргидрина

$$\underset{\text{(O-мостик между } CH_2 \text{ и } CH)}{CH_2—CH—CH_2Cl}$$ с так называемым дианом ** $$HO-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-OH$$

---

* В настоящее время это Общество [президент проф. Х. П. Кауфман (H. P. Kaufman) (Мюнстер), вице-президент проф. Ж. Ячини (G. Jacini) (Милан)] преобразовалось в Международное общество, в связи с чем местом ближайшего годового собрания в 1956 г. намечается Милан.

** Это название дано в честь ученика А. Бородина — А. П. Дианина, впервые получившего указанное соединение конденсацией фенола с ацетоном.

$$\overset{O}{\widehat{CH_2-CH}}-CH_2-\left[O-C_6H_4-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-C_6H_4-O-CH_2-\underset{}{\overset{OH}{CH}}-CH_2\right]_n-O-C_6H_4-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-C_6H_4-O-CH_2-\overset{O}{\widehat{CH-CH_2}} \quad (I)$$

Эпикоты легко этерифицируются как жирными кислотами, типа кислот касторового, соевого и других высыхающих масел, так и кислотами невысыхающих масел — кокосового, гидрированного касторового и т. д. Можно их этерифицировать также и смесями кислот жирных и абиэтиновой. Этерифицированная эпикотовая смола представлена формулой (П).

$$\underset{\underset{\underset{R}{|}}{\underset{CO}{|}}}{\underset{O}{|}}{CH_2}-\underset{\underset{\underset{R}{|}}{\underset{CO}{|}}}{\underset{O}{|}}{CH}-CH_2-\left[O-C_6H_4-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-C_6H_4-O-CH_2-\underset{\underset{CO-C_{19}H_{29}}{|}}{\underset{O}{|}}{CH}-CH_2-\right]_n-O-C_6H_4-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-C_6H_4-O-CH_2-\underset{\underset{\underset{R}{|}}{\underset{CO}{|}}}{\underset{O}{|}}{CH}-\underset{\underset{\underset{R}{|}}{\underset{CO}{|}}}{\underset{O}{|}}{CH_2} \quad (II)$$

II. ГОДОВОЕ СОБРАНИЕ НЕМЕЦКОГО ОБЩЕСТВА ПО ИССЛЕДОВАНИЮ НЕФТИ И ПО ХИМИИ УГЛЯ

Собрание Общества (президент директор Института химии угля в Мюльгейме проф. К. Циглер) происходило 6—8 октября в Карлсруэ. Всего было заслушано 5 пленарных и 31 секционный докладов (в двух параллельно работавших секциях угля и нефти). Интересные доклады были сделаны: проф. К. Падовани (Милан), которому в этом году была присуждена высшая награда Общества — медаль Карла Энглера, проф. Е. Террес (Карлсруэ), д-ром Г. Кох (Мюльгейм), проф. Ж. Южель (Париж). Проф. К. Падовани обрисовал развитие химической переработки топлива в Италии за последние 20 лет. В покрытии потребностей в тепле и электроэнергии роль твердого топлива, своего низкокалорийного и привозных углей, постепенно снижается ввиду роста использования природных газов и гидроэлектроэнергии. В ввозе углей уже более 50% составляют качественные коксовые и газовые угли. Нефтеперерабатывающая промышленность, по мнению докладчика, за послевоенные годы достигла большего развития и находится сейчас в хорошем состоянии. Растет и нефтехимическая промышленность. Только на одном из нефтеперерабатывающих заводов ежегодно производится 30 000 т газообразных олефинов, превращаемых затем в различные химические продукты. Природный газ все в большем количестве, наряду с энергетическим использованием, применяется в синтезе аммиака, метанола, ацетилена и его производных.

Доклад проф. Е. Террес был посвящен адиабатическим температурам воспламенения и скоростям окисления углеводородов различного строения. Было показано незначительное различие температур воспламенения у нормальных и разветвленных углеводородов. Различия в детонационной стойкости этих углеводородов объясняются исключительно различиями в скоростях их окисления. В случае нормальных углеводородов отмечается быстрый рост их окисляемости с ростом длины углеродной цепи. Скорости окисления стойких к детонации разветвленных парафинов очень малы. Иные причины детонации в дизельмоторе. Детонация здесь определяется наличием двух, разделенных одна от другой, областей горения. Одна область это область гомогенных смесей углеводородных паров и воздуха. Вторая область — это область пересыщенных паров топлива и воздуха. В этой последней имеет место жесткое сгорание.

В докладе д-ра Г. Коха было дано описание новой, разработанной в Углехимическом институте в Мюльгейме, реакции синтеза жирных кислот. Кислоты синтезируются присоединением окиси углерода и воды к олефинам. Реакция идет в мягких условиях при низких температурах (0—30°) и при относительно невысоких давлениях (30—100 атм). Катализатором является комплекс серной кислоты и BF_3; существенно важно проводить сначала присоединение окиси углерода в отсутствие воды и затем добавлять воду. Реакция проводилась с различными олефинами от C_3 до C_{33}, но особенно хорошо она идет с разветвленными олефинами: Ди- и триизобутиленом, тетрамером пропилена. Интересным исходным сырьем является также олеиновая кислота, из которой образуется двухосновная кислота состава C_{19} (нонилсебациновая кислота). Эта реакция очевидно, является упрощением и развитием реакции В. Реппе*, который предложил проводить синтез кислот из олефинов, СО и воды над катализа-

* W. Reppe, Copenhaber, Bigelov, Acetylene and Carbon monooxyde chemistry, N. Y., 1949, стр. 265.

торами — карбонилом никеля, карбонилом никеля и иодистым никелем при 230—250° и под давлением 200—300 атм.

В докладе «Влияние каталитических процессов на свойства и применение смазочных масел» проф. Ю ж е л ь основное внимание уделил сернистым соединениям, как отрицательному их влиянию (коррозия, отравление гидрирующих катализаторов), так и положительному действию (ингибитирующее действие в отношении кислот смазка механизмов, работающих в жестких условиях). Установлено, что образование осуществляющего смазку слоя сульфида металла в известной мере зависит и от природы радикалов сернистых соединений. Сера является особенно реакционноспособной, если она связана с аллильным или бензильным радикалами: $CH_2 = CH — CH_2 — S$, $C_6H_5 — CH_2 — S$. Аналогично сернистым соединениям действуют хлорные производные, например пентахлор-третично-бутилбензол

$$\begin{array}{c} CH_2{\cdot}Cl \\ | \\ Cl{\cdot}CH_2—C—CH_2{\cdot}Cl \\ | \\ C_6H_3Cl_2 \end{array}$$

Еще более значительный эффект получается при совместном применении сернистых соединений и хлорных производных, например при добавлении к маслу 2% дибензилгликолькsантогената и 4% пентахлор-третично-бутилбензола. Применение широко используемых графита и сернистого молибдена имеет тот недостаток, что эту смазку приходится наносить в виде суспензии, не всегда стойкой.

Автор пришел к выводу, что смазка должна быть растворимой в углеводородах; при средних температурах и давлениях она должна быть стабильной и, наконец, при высоких температурах и давлениях смазка должна разлагаться, и на поверхности металла должен оставаться обеспечивающий смазку твердый слой. Этим требованиям могут удовлетворить лишь комплексные соединения металлов и в первую очередь такие соединения молибдена, при разложении которых выделялся бы молибденсульфид. Однако синтез растворимых в углеводородах комплексных молибденовых соединений является не простым делом. Автору удалось решить эту задачу различными путями. Было установлено, что нет необходимости требующуюся серу вводить в комплекс; ее можно в форме активного сернистого соединения растворить в масле. В этом случае вместо сернистого молибдена можно взять его окисные формы — молибденблау. Существуют разновидности этих окислов, растворимые в эфире и бутиловом спирте, но до сих пор были неизвестны разновидности окислов молибдена, растворимые в углеводородах. Было установлено, что если к раствору молибденблау в бутиловом спирте будут добавлены высшие спирты, например додециловый, а затем бутиловый спирт будет отогнан под уменьшенным давлением, то образуется разновидность молибденблау, растворимая в углеводородах. Молибденблау может сочетаться также с фосфорной кислотой. Если вместо фосфорной кислоты взять растворимое в углеводородах ее производное (III) и его сочетать с молибденблау, то также образуется растворимое

$$(C_{12}H_{25})_2N—P(=O)(OC_{12}H_{25})_2 \quad \text{(III)}$$

в маслах комплексное соединение молибдена. Можно также взять соответственное производное тиофосфорной кислоты, и тогда уже не нужно вводить в масло какое-либо другое сернистое соединение.

В программе Конференции стояло посещение Людвигсгафена. Администрация приняла 70 участников конференции, но не было предоставлено возможности каждому знакомиться с тем, что его интересовало. Не было организовано и встречи с В. Реппе и К. Пиром. Дело ограничилось экскурсией по комбинату в автобусах, лекцией по истории возникновения комбината, показом кинофильма его восстановления после войны и осмотром двух старых цехов — карбидного и индантреновых красителей.

Доклады, прочитанные на Конференции в Карлсруэ, печатаются в Erdöl und Kohle и в Brennstoffchemie. Я пользуюсь случаем передать советским химикам приглашение редакаций: Fette, Seifen, Anstrichmittel и Erdöl und Kohle участвовать в этих журналах, в которых уже широко участвуют химики Франции, Голландии, Венгрии, Германской Демократической Республики и других стран.

Член-корр. АН СССР *А. Д. Петров*

СОДЕРЖАНИЕ

Цена 10 руб. 50 коп.